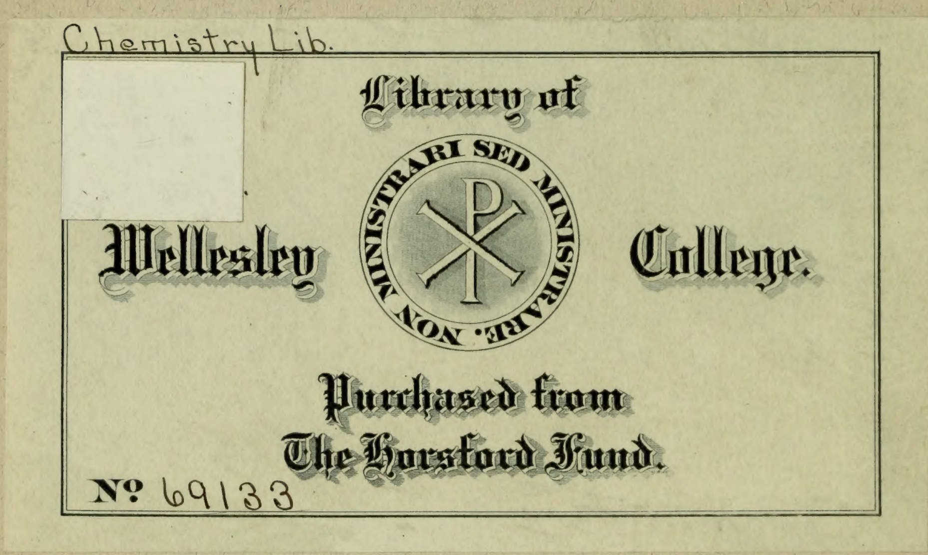
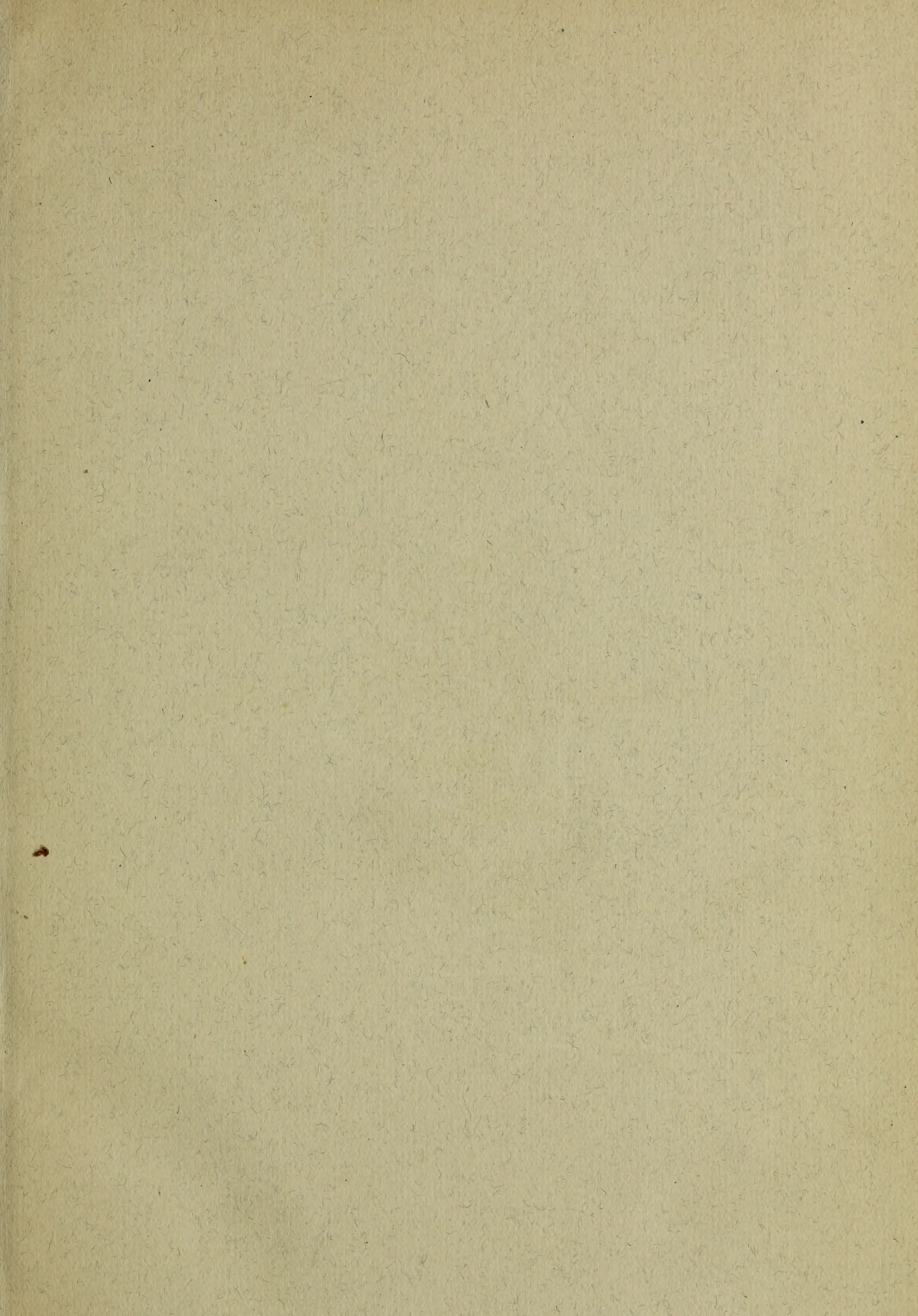
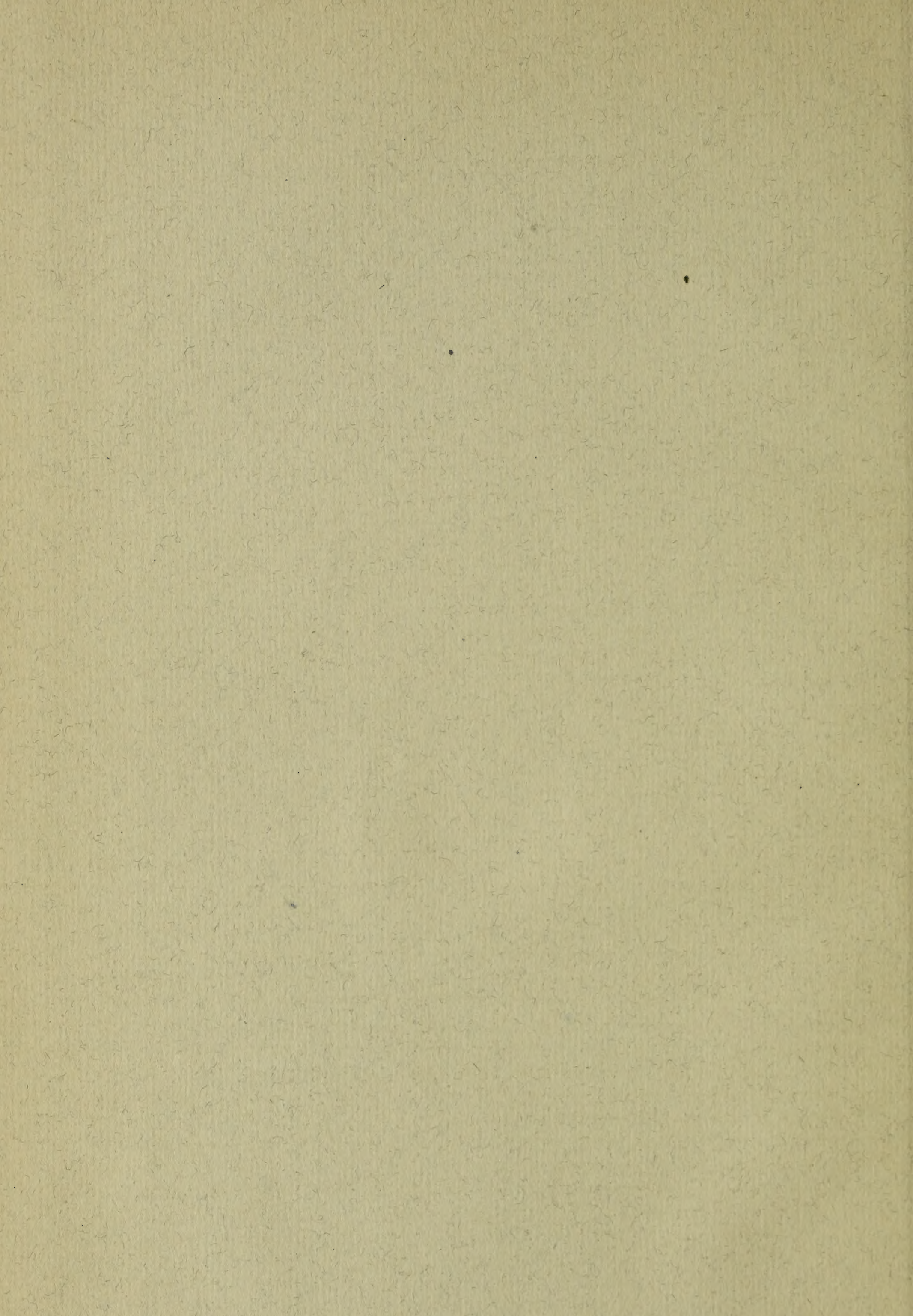
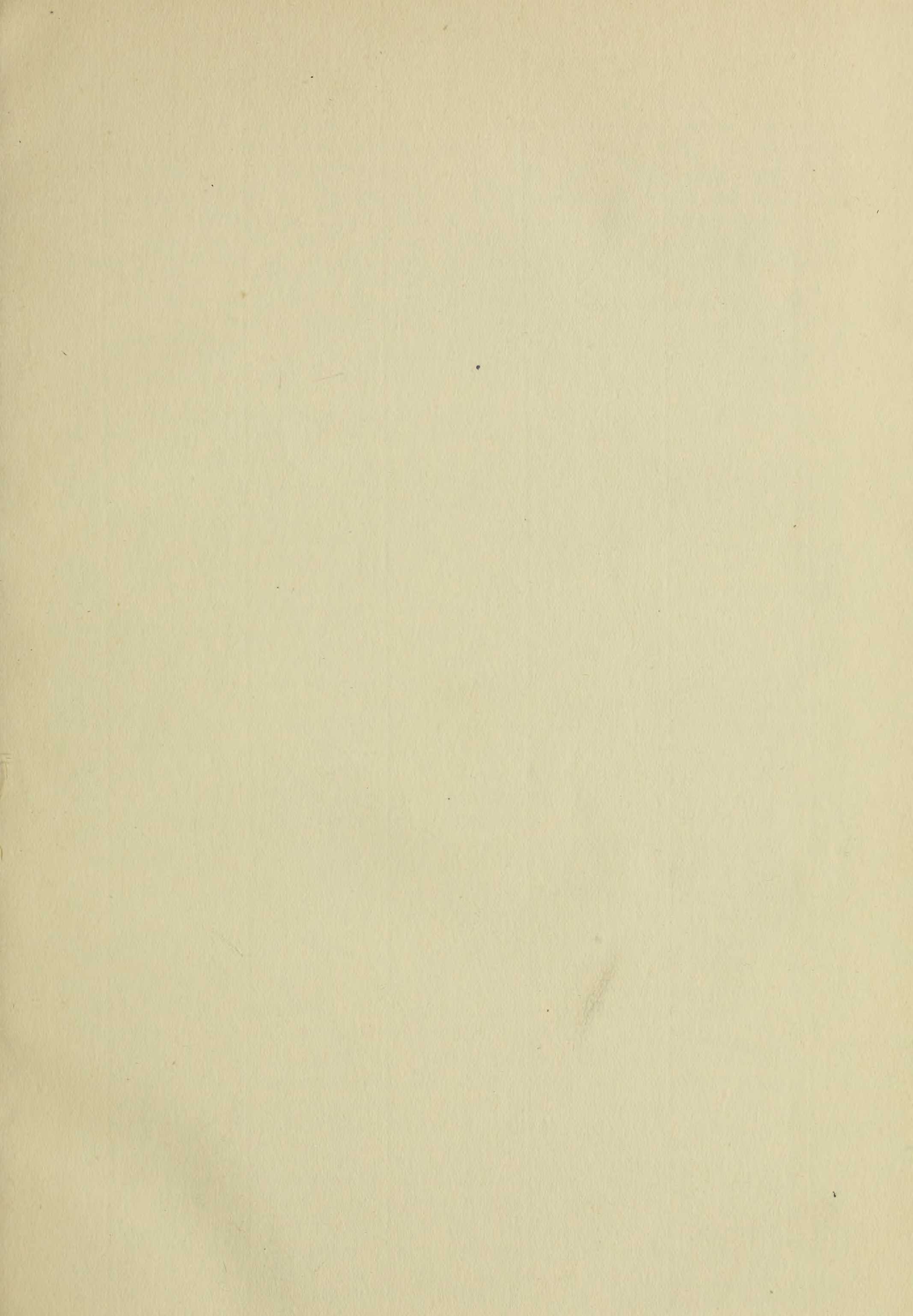
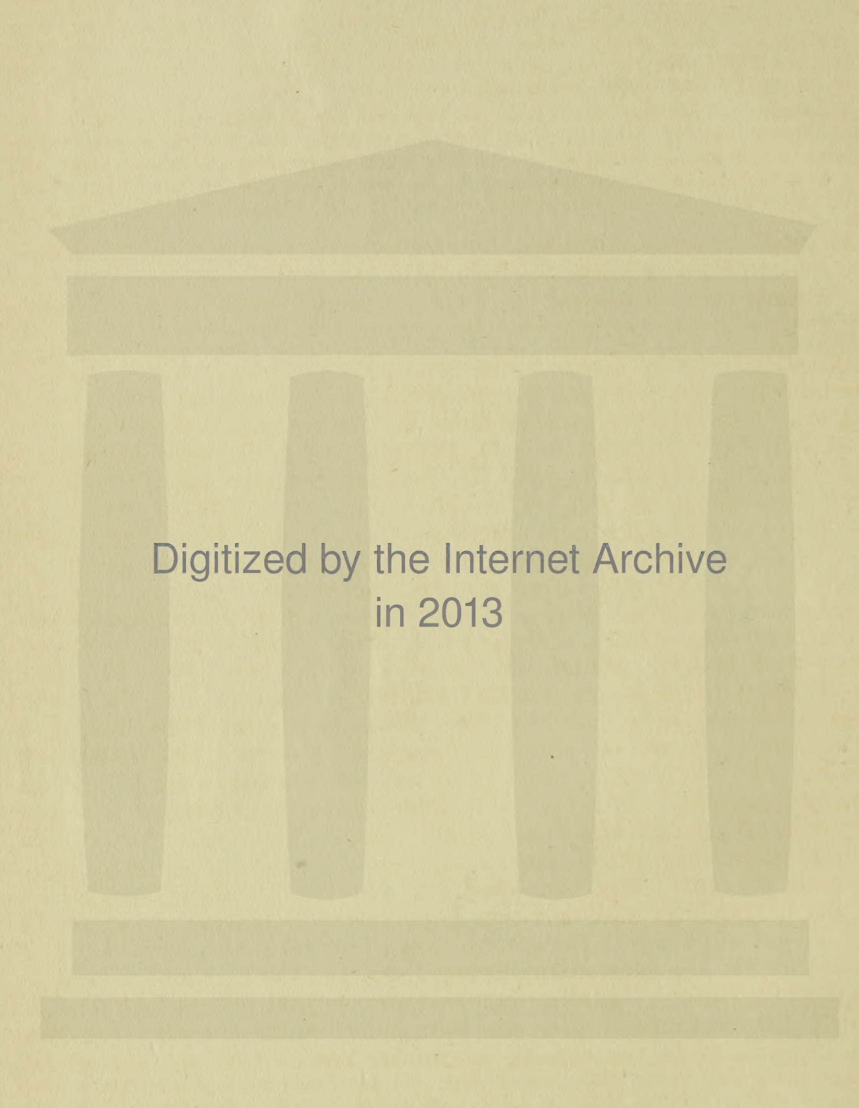












u. BAUER. Das Prod. mit 9 % P verliert bei mehrstündiger Erhitzung im Tiegel einige Tausendstel % Phosphor. DE RUOLZ-MONTCHAL u. DE FONTENAY. Beim Eintragen in geschmolzenes Cu entweicht kein Phosphor. W. G. OTTO (*Metallarb.* 1882, 395; *C.-B.* 1883, 94). — Fl zers. bei 100°, wo schon P-Dämpfe abgegeben werden, unter Flammenerscheinung. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 263). $PbFl_2$ gibt beim Erhitzen PFl_3. MOISSAN (*Compt. rend.* 138, (1904) 789; *Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 1001). — Wasser und k. HCl greifen nicht an, sd. HCl entwickelt nur Spuren von PH_3. LÜPKE. — Schmilzt man P-haltiges Cu mit Fe, so geht der größte Teil des P an Fe. ABEL. — Wird als solches, z. B. zur Herst. von Zeugdruckwalzen, besonders aber zur Bereitung von Phosphorbronze (siehe Cu und Sn) oder zur Herst. von reinem Cu und seinen Legierungen verwendet.

b) *Kristalle.* — Erhitzt man Cu_3P_2 in P-Dampf zur Rotglut oder besser im geschlossenen Tiegel mehrere Stunden nicht über den Schmp., so erhält man sehr schöne metallglänzende hexagonale Kristalle. — Andere schön ausgebildete Kristalle setzen sich auf einer metallischen kaum geschmolzenen M. an, wenn man ein inniges Gemenge von $CuO,Ca_2(HPO_4)_2$ und C nahe bis zum Schmp. erhitzt. SIDOT (*Compt. rend.* 84, 1454; *J. B.* 1877, 275).

c) *Kolloidales Phosphid.* — Entsteht vielleicht bei Einw. von Cu, P und W. in Ggw. von Luft. STRAUB (*Z. anorg. Chem.* 35, (1903) 468). Vgl. S. 671.

C. *Bestimmte Verbindungen.* a) Cu_3P. *Cuprophosphid.* — Die Formel ist nur annähernd richtig (vgl. die Analysen); das Prod. ist keine bestimmte chemische Verb. GRANGER (*Compt. rend.* 113, (1891) 1041; *Ann. Chim. Phys.* [7] 14, (1898) 61). Die Existenz ist durch Messung der EMKK. und der Dichten (siehe unter A) erwiesen. HEYN u. BAUER. — 1. P-Dampf wird über schwach rotglühendes Cu geleitet, das dabei stark erglüht. ABEL. Man arbeitet nicht zu lange bei Hellrotglut, GRANGER (*a. a. O.*, 1891): α), bei 900°, GRANGER (*a. a. O.*, 1898): β). — 2. Cu wird unter Luftabschluß mit PH_3 behandelt. Die Rk. beginnt bei 180° bis 200° und ist unter der Zers.-Temp. des PH_3 vollendet. Gef $Cu:PH_3 = 2.89$ und 3.09; $H_2:PH_3 = 1.49$ u. 1.59; $Cu:P = 3.00$ u. 3.19. RUBÉNOVITCH (*Compt. rend.* 128, (1899) 1398). — 3. Cu_2O, das aus sd. $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. durch Zucker gefällt ist (mit 87.43 % Cu und 1.2 % H_2O), wird mit PH_3 behandelt. Das Cu_2O wird sofort schwarz unter Entw. von wenig Wärme. In dem Waschwasser ist bei Luftabschluß keine P-Verb. Gef. $Cu_2O:PH_3 = 1.49$ u. 1.56; $Cu:P$ 3.01 u. 3.06. RUBÉNOVITCH. — 4. CuCl oder Cu_2S wird in PH_3 erhitzt. H. ROSE (*Pogg.* 6, (1826) 209; 24, (1832) 328). — 5. Cu_5P_2 wird in inertem Gas erhitzt. GRANGER. — 6. Cu_2P wird heftig im Kohlentiegel, SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* Mai 1849, 304; *J. B.* 1849, 246), unter Borax im Windofen geglüht, HVOSLEF (*Ann.* 100, 100; *J. B.* 1856, 284). — 7. Cu_3P_2 wird in H bei der stärksten Hitze, die das Glas erträgt, geglüht. H. ROSE. — 8. Man erhitzt Legierungen mit mehr als 14 % P langsam und lange auf 1100°. HEYN u. BAUER. — 9. $CuCl,PH_3$ wird durch Hitze oder sd. W. zers. Dabei entwickelt sich PH_3 und HCl. RIBAN (*Compt. rend.* 88, 581; *Bull. soc. chim.* [2] 31, 385; *J. B.* 1879, 224). — 10. $Cu_3(PO_4)_2$ (188.5 g) wird mit fein gepulverter Holzkohle (52 g) im bedeckten Tiegel reduziert. PŘIWOZNIK (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 1; *J. B.* 1885, 2036). — 11. Die ammoniakalischen Lsgg. von $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $Cu(C_2H_3O_2)_2$, $Cu(HCO_2)_2$, $Cu(OH)_2$ werden unter sorgfältigstem Luftabschluß mit reinem PH_3 behandelt. Die Rk. tritt sofort unter starker Absorption ein. Nach 1/4 Stde. ist die Lsg. entfärbt, enthält aber kein Cu mehr erst nach 48 Stdn. Im Anfange bilden sich kleine glänzende Nadeln, die das Licht stark reflektieren. — Gef. $CuCl_2:PH_3 = 2.02$; $Cu(NO_3)_2:PH_3 = 1.98$; $CuSO_4:PH_3 = 2.01$; $Cu(OH)_2:PH_3 = 2.00$; $Cu(C_2H_3O_2)_2:PH_3 = 2.04$; $Cu(HCO_2)_2:PH_3 = 2.00$. — Zugleich bilden sich H_3PO_2 und H_3PO_4 in gleichen Mengen unter Verbrauch von 1/3 des P im PH_3. Wss. Lsg. von $CuSO_4$ gibt Cu_5P_2,H_2O, von Acetat und Formiat Cu_3PO. RUBÉNOVITCH. — 12. In die Lsg. von CuCl in NaCl-Lsg., die wenig verd. HCl enthält, wird PH_3 geleitet. Der Nd. wird zuerst mit starker, dann mit verd. HCl, zuletzt mit W. durch Dekantieren gewaschen. Aus der Lsg. von CuCl in HCl ist die Ausbeute gering. $CuCl_2$-Lsg. wird zuerst unter Braunschwarz-Färbung zu CuCl reduziert, das sich absetzt;

die Lsg. wird dann farblos und scheidet ein schwarzgraues Phosphid aus, das durch Waschen mit konz. HCl nicht völlig von CuCl zu trennen ist. KULISCH (*Dissert. Berlin*; *Ann.* **231**, (1885) 342). Vgl. Cu_3P_2 unter 4). — 13. Entsteht — selten rein — bei Behandlung der Lsg. von P in Ae. oder Bzl. mit überschüssigem $Cu(NO_3)_2$ in wss. Lsg. Vgl. Cu_3P_2, Darst. 6). CHRISTOMANOS.

Schwarzes Pulver nach 4), 7) und 9), nach stärkerem Glühen zusammengesinterte hellgraue metallglänzende Masse, H. ROSE, RIBAN; schweres graues Pulver nach 12), KULISCH; von kristallinischem Bruch, GRANGER (*a. a. O.*, 1898); graue amorphe M. nach 2), 3) und 11), RUBÉNOVITCH; nach 1) stahlgraue ziemlich harte M. von kristallinischem Bruch, ABEL; nach 10) stahlgraue glänzende sehr spröde und pulverisierbare Körner, an der Bruchfläche von blättrigem Gefüge, PŘIWOZNIK; nach 6) fast silberweiß, HVOSLEF, sehr spröde und stark glänzend, SCHRÖTTER, besonders nach dem Polieren, HVOSLEF. Hat die Ritzhärte eines gehärteten und angelassenen Werkzeugstahls, HEYN u. BAUER; ist härter als Cu und Schmiedeeisen, etwas weicher als Stahl, PŘIWOZNIK. — D. 6.75, SCHRÖTTER; 6.59, HVOSLEF. — Edler als Cu. HEYN u. BAUER. — Hält sich an der Luft lange unverändert. PŘIWOZNIK. Oxydiert sich langsam bei gewöhnlicher Temp., KULISCH; in O, bei 100° unter lebhaftem Erglühen, wobei P_2O_5 und Cu entstehen. Das Vol. des absorbierten O beträgt in der Kälte $^1/_2$ des Vol. des verschwundenen PH_3, in der Wärme das dreifache. Leitet man nach der Fällung unter 11) O ein, so löst sich der Nd.; man braucht ein doppelt so großes Vol. O wie das des verschwundenen PH_3; in der Fl. ist $Cu:P = 2$. RUBÉNOVITCH. Liefert beim Erhitzen unter Luftabschluß etwas W., wird bisweilen oberflächlich kupferrot. KULISCH. — Schmilzt in Rotglut vor Erweichung des Glases, RUBÉNOVITCH; nicht bei heller Rotglut, bei der auch kein P entweicht, KULISCH. — Gibt auf Kohle ein P-Flämmchen. H. ROSE. Beim Erhitzen in P-Dampf entsteht ein Prod. mit 84.27 T. Cu und 14.30 T. P; s. a. Cu_2P. GRANGER. — Sll. in HNO_3, H. ROSE, SCHRÖTTER, RUBÉNOVITCH, nach 12) in verd. unter B. von H_3PO_4, KULISCH; auch in Königswasser unter B. von H_3PO_4, H. ROSE; unl. in HCl, H. ROSE, in verd. HCl und H_2SO_4, KULISCH; swl. in HCl, SCHRÖTTER. Heiße konz. H_2SO_4 bildet SO_2 und PH_3, KULISCH, RUBÉNOVITCH, durch deren Einw. aufeinander ein Anflug von S entsteht. — Ll. in Bromwasser. Reduziert nicht $KMnO_4$. RUBÉNOVITCH.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		ABEL. nach 1)	GRANGER. nach 1, α)			nach 1, β)			
3Cu	190.5	86		86.42	85.37	84.42	86.18	86.42	85.37	84.27
P	31	14	12.2 bis 13.5	13.53			13.84	13.53		
Cu_3P	221.5	100		99.95			100.02	99.95		

	H. ROSE.		SCHRÖTTER. nach 6)	HVOSLEF. 6)		RUBÉNOVITCH. nach 11)
3Cu	84.42 bis	86.61	85.59	85.60	85.96	85.33
P	15.58 „	13.39	14.41	14.24	14.04	14.02
Cu_3P	100.00	100.00	100.00	99.84	100.00	99.35

Nach 11) aus $CuCl_2$. Mittel aus zwei übereinstimmenden Analysen. RUBÉNOVITCH. — KULISCH fand, da die Prodd. etwas oxydiert waren, 82.67 bis 75.15 % Cu und 13.42 bis 12.50 % P; auf 1 At. P 3.04; 2.91; 2.98; 3.03 At. Cu.

b) Cu_5P_2. α) *Wasserfrei.* — 1. Cu wird bei Hellrotglut mehrere Stunden mit P-Dämpfen behandelt. Man läßt darin erkalten, nachdem man bei schwacher Dunkelrotglut sämtlichen überschüssigen P verjagt hat. Die Kristalle des Cu_5P_2 bilden sich auf einer weißen geschmolzenen Phosphid-M. (vgl. unter B). GRANGER. — 2. Cu wird in PFl_3- oder PCl_3-Dampf auf Rotglut erhitzt. GRANGER (*a. a. O.*; ferner *Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 874). — 3. Durch Einw.

von rotem P auf verd. $Cu(NO_3)_2$-Lsg. SENDERENS (*Compt. rend.* 104, (1887) 177). Vgl. D, 6). — 4. PH_3 läßt man unter den bei a) angegebenen Bedingungen auf CuO, das aus $Cu(NO_3)_2$ erhalten ist, wirken, wäscht mit frisch ausgekochtem luftfreien W. und trocknet unter Luftabschluß bei 80°. Das CuO wird sofort, erst langsam, dann lebhaft, unter bedeutender Wärmeentwicklung angegriffen, wird grau. Im Gasrückstand findet sich kein H. Auf 2 Mol. Cu_5P_2 entsteht 1 Mol. H_3PO_4. RUBÉNOVITCH (*Compt. rend.* 129, (1899) 336). — 5. Man läßt PH_3 allmählich in kleinen Mengen bei niedriger Temp. zu $Cu(OH)_2,H_2O$ treten, das am besten in W. suspendiert wird. Ohne diese Vorsichtsmaßregeln wird die M. glühend. Der Gasrest enthält wechselnde Mengen H, das Waschwasser des Rk.-Prod. wechselnde Mengen H_3PO_4. — Bei 2 Verss. wurde gef. Cu : P = 5.04 bzw. 5.02 : 2. RUBÉNOVITCH. — 6. Aus $CuCO_3$, $Cu(OH)_2$ und PH_3. Die Rk. verläuft ähnlich wie 4). Gef. Cu : P = 5.02 : 2. RUBÉNOVITCH. — 7. Man läßt PH_3 im Gemenge mit CO_2 auf $CuCO_3$ oder Cu_2O wirken, wäscht und trocknet unter vollkommenem Luftabschluß. RUBÉNOVITCH. — Stahlgraue, sehr glänzende, harte und brüchige bis 4 mm lange hexagonale Prismen. Flächen p {0001}, m {10$\bar{1}$0}, b {10$\bar{1}$1}. (10$\bar{1}$0) : (10$\bar{1}$1) = 63°53′. GRANGER. Grauschwarz, amorph. RUBÉNOVITCH. — Verliert beim Erhitzen an der Luft auf Dunkelrotglut P, geht in inertem Gas bei Hellrotglut in Cu_3P, bei 1300° bis 1400° in ein Prod. mit etwa 92 % Cu über. Brennt in Chlor. GRANGER. — Wird an feuchter Luft matt durch B. von Phosphat. GRANGER. — Ll. in HNO_3, GRANGER, RUBÉNOVITCH, und in Bromwasser. RUBÉNOVITCH. — Heiße konz. H_2SO_4 greift an unter Abscheidung von S und SO_2. Reduziert $KMnO_4$. RUBÉNOVITCH.

		GRANGER.			RUBÉNOVITCH. nach 4).	
Cu	83.66	83.28	83.53	83.6	84.1	83.2
P	16.34	16.19	16.55	16.4	15.8	15.9
Cu_5P_2	100.00	99.47	100.08	100.0	99.9	99.1

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man läßt reinen, aus Phosphoniumchlorid dargestellten PH_3 auf $CuSO_4$-Lsg. im Verhältnis 1 Mol. : 2 Mol. wirken, nachdem die Luft aus dem Apparat und der Fl. ausgepumpt ist, filtriert und wäscht mit luftfreiem W. in der Luftleere. $^1/_3$ des P bildet H_3PO_4, sämtliche H_2SO_4 des $CuSO_4$ wird frei. Die blaue Lsg. wird zuerst grün und läßt bei 0° in mehreren Stdn. kein Phosphid fallen, während sich in der Fl. vielleicht Cu_2SO_4 befindet. — Schwarzer Nd. Verliert W. von 80° ab, völlig gegen 150° und wird braunrot. An der Luft oxydiert er sich wasserhaltig sehr langsam, wasserfrei schnell, in Ggw. der Mutterlauge teilweise zu Cu und H_3PO_4. L. in konz. H_2SO_4 unter Entw. von PH_3. HNO_3 und Br greifen leicht an. $KMnO_4$ wird reduziert. RUBÉNOVITCH (*Compt. rend.* 127, (1898) 271).

			RUBÉNOVITCH.	
Cu	79.82	79.67	79.62	
P	15.61	14.86	14.96	
H_2O	4.57	5.37	5.17	4.51
Cu_5,P_2H_2O	100.00	99.90	99.75	

Kann als Verb. von Cu_4P_2 und Cu_3P oder als Hydrat von Cu_5P_2 betrachtet werden. Für die erste Annahme scheint die Einw. des O zu sprechen, der mit einem der Bestandteile Cu und H_3PO_4 liefert, den anderen in ein schwarzes O-haltiges Prod. verwandelt. RUBÉNOVITCH.

c) Cu_2P. — 1. Man bringt in einen irdenen Tiegel, der bis oben im Loche eines Rostes hängt, Stückchen von weißem P, bedeckt mit einem durchlöcherten Scherben, der Cu-Streifen im Ueberschuß enthält und von einem Mantel umgeben ist, wirft in den Zwischenraum brennende Kohlen und erhitzt, sobald das Cu auf Dunkelrotglut gekommen ist und sich P-Dämpfe zu entwickeln beginnen, den Tiegel mit einem Bunsenbrenner, bis

der überschüssige P zu brennen aufhört. GRANGER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 64). — 2. Man zieht P-Dämpfe durch einen Strom inerten Gases über Cu bei 650° bis 750°. GRANGER (*a. a. O.* S. 60). — 3. Man erhitzt im elektrischen Ofen mit 900 A. und 45 V. ein Gemenge von 400 T. $Cu_3(PO_4)_2$ und 100 T. Petroleumkoks, das vorher zusammengepreßt und im Perrot-Ofen getrocknet worden ist. Man erhält harte Massen von kristallinischem Bruch, je nach der Dauer des Erhitzens weiß- bis blaugrau und mit 89.2 (3 Min.) bis 93.4 (5 Min.) Cu, unzweifelhaft Gemenge von Cu_2P mit Cu. Macht man die harten Massen in k. gesättigter $CuSO_4$-Lsg. zur Kathode [wohl Anode, P.], so erhält man durch zwei Daniell-Elemente ein kristallinisches Pulver von Cu_2P, das man mit W., A. und Ae. wäscht, durch Bromoform von Graphit befreit, mit Ae. wäscht und trocknet. MARONNEAU (*Compt. rend.* **128**, (1899) 936). — 4. Man behandelt das Phosphorkupfer des Handels elektrolytisch. MARONNEAU.

Aeltere Darstellungsweisen von zweifelhaftem Werte. — 5. Durch wiederholte Einw. von P auf Cu, SCHRÖTTER, oder bei schwachem Glühen von sehr dünn ausgewalztem Cu-Blech im P-Dampf, wobei die Vereinigung unter lebhafter Feuererscheinung erfolgt, HVOSLEF. Nach HVOSLEF's Vorschrift konnte ABEL nur ein Prod. mit 12.2% bis 13.8% P erhalten. Vgl. a). — Da ferner sowohl nach SCHRÖTTER als auch nach HVOSLEF die Verb. Cu_2P in hoher Temp. zu a) wird, so hat die angegebene Darstellungsweise zweifelhaften Wert. Nach HVOSLEF ist dieses Prod. matt, grau, zusammengesintert. SCHRÖTTER fand darin 79.2% Cu und 20.8% P; HVOSLEF 80.16% und 19.84% (ber. für Cu_2P 80.38 u. 19.62%). — 6. Nach CASORIA (*Berzel. J. B.* **24**, 144) bildet sich beim Kochen von P mit W. und Einleiten der phosphorhaltigen Dämpfe in Lsgg. von $CuCl_2$,$Cu(C_2H_3O_2)_2$ oder $Cu(NO_3)_2$ (mit $CuSO_4$ erhält man nur Cu), oder reichlicher beim Kochen von P mit den Lsgg. dieser Salze in Ae. oder A. ein schwarzer Nd. von Cu_2P, der bei Luftabschluß zu rotgelben schön metallischen Kugeln, so leicht wie Sb_2S_3, schmilzt. Vgl. Darst. 7) unter B, a und Cu_3P_2.

Graue metallglänzende M. von kristallinischem Bruch. Sehr spröde und äußerst leicht zu pulvern. GRANGER. Kristallpulver, in denen Prismen zu erkennen sind; D. 6.4. MARONNEAU. — Verliert beim Erhitzen P und gibt bei Hellrotglut eine harte zerbrechliche dem Cu_3P von ABEL ähnliche Masse. Feuchte Luft nimmt den Glanz. Oxydiert sich beim Erhitzen unter Luftzutritt. GRANGER. — Bei 1000° in H geht etwas P fort und wird das Prod. eisengrau. Fl greift bei gewöhnlicher Temp. unter Erglühen an, kaltes Cl, Br, J wirken auch. MARONNEAU. Wie Cl greifen andere oxydierende Mittel schnell an. GRANGER. J gibt unter Dunkelrotglut PJ_5 und ein Phosphid. O oxydiert bei gelindem Erhitzen. S bildet bei seinem Schmp. unter Erglühen CuS. MARONNEAU. — L. in — heißer, MARONNEAU — HNO_3. GRANGER. Kalte Säuren, außer HNO_3, greifen schwer an; Essigsäure und HFl weder kalt noch warm. Heiße HCl und H_2SO_4 greifen langsam an, letztere unter B. von SO_2 und S. L. in Königswasser und einem Gemisch von HFl und HNO_3. MARONNEAU.

		GRANGER.				MARONNEAU.		
	nach	1)			2)	3)	4)	
Cu	80.38	79.82	80.08	81.89	79.82	80.55	80.53	79.12
P	19.62			18.65[1]	20.00	18.40	18.62	19.03
Cu_2P	100.00			100.54	99.82	98.95	99.15	98.15

[1]) Der geringe P-Gehalt rührt von einer zu hohen Temp. bei der Darst. her. GRANGER. — 4) schließt etwas Eisensilicid ein. MARONNEAU.

d) Cu_3P_2. 1. Man erhitzt Cu auf Dunkelrotglut in einem Kolben, auf den ein Rohr gesetzt ist, das über Stücken von geschmolzenem $CaCl_2$ P-Stangen aufnimmt, schmilzt den P, ersetzt ihn durch neuen und läßt in N oder CO_2, die von Anfang an durch den Apparat gingen, erkalten. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 6, (1885) 437). — 2. Man läßt auf Cu über 250° $POCl_3$ oder PCl_3 wirken. $POCl_3$ bildet neben Cu_3P_2: P_2O_5,$P_2O_3Cl_4$,CuCl. PCl_5

wird erst unter B. von CuCl zu PCl_3 reduziert. REINITZER u. H. GOLDSCHMIDT (*Ber. Wien. Akad.* [II] **81**, (1880) 823); H. GOLDSCHMIDT (*C.-B.* **1881**, 492). — 3. Man leitet PH_3 über erhitztes $CuCl_2$. H. ROSE (*Pogg.* **24**, (1832) 328). — 4. Man leitet PH_3 durch $CuSO_4$-Lsg. Die Fällung fängt erst nach $^3/_4$-stündigem Durchleiten an, nimmt dann bald zu; immer entsteht etwas H_3PO_4. H. ROSE (*Pogg.* **14**, (1828) 188; **24**, (1832) 321). Der Nd. wurde, ohne untersucht zu sein, schon von DUMAS (*Ann. Chim. Phys.* **21**, (1822)) als Phosphid beschrieben, auch von BUFF (*Pogg.* **16**, (1829) 366; **17**, (1829) 254) dafür gehalten, von LANDGREBE zuerst (*Schw.* **53**, (1828) 460; **55**, (1829) 96) als Phosphid, später (*Schweigger-Seidel's Jahrb.* **30**, 193) als Cu angesprochen. Wäscht man die schwarzen Flocken bei Luftabschluß mit sd. W., so bleiben sie meist unverändert, bei Luftzutritt scheidet sich unter Oxydation des P metallisches Cu (oder rotes Phosphid? GMELIN) aus. BUFF (*Pogg.* 22, (1831) 353). — Führt man den Versuch ohne besondere Vorsichtsmaßregeln aus, so erhält man einen schwarzen mit Cu gemengten Nd. von nichtkonstanter Zus. RUBÉNOVITCH (*Compt. rend.* **127**, (1898) 271). Der Nd. ist ein Gemenge von Cu_3P mit Cu von sehr schwankender Zus., aber mit dem gänzlich konstanten At.-Verhältnis Cu : P = 3 : 2. Er entsteht nach etwa $^1/_2$ Std. in dann schnell zunehmender Menge, enthält, auch bei Abschluß von O, bedeutende Mengen Cu, die sich durch Abschlämmen entfernen lassen, bildet sich mit gleichen Eigenschaften und von derselben Zus. auch aus Lsgg. von Cu in NH_3, die dabei zunächst entfärbt werden, und von Cupritartrat in KOH, wobei in allen Fällen Temp. und Konzentration der Lsgg. ohne Belang sind. Neben H_3PO_4 werden keine niederen Oxyde des P gebildet. KULISCH (*Ann.* **231**, (1885) 335). — 5. Man kocht gereinigten gelben P mit wiederholt erneuerten konz. Lsgg. von $CuSO_4$, zerrührt den allmählich dunkler werdenden Nd. von Phosphid und basischem Cupriphosphat, wäscht das schmutzig grauschwarze, sich sehr leicht oxydierende Pulver mit W. und kocht es mit einer durch H_2SO_4 angesäuerten Lösung von $K_2Cr_2O_7$, wobei reines Cu_3P_2 bleibt. Die entfärbte Lsg. enthält nur H_2SO_4,H_3PO_3 und H_3PO_4. Beim Auswaschen des Gemenges mit W. wird dieses andauernd sauer, und das ausgepreßte Gemisch entzündet sich oft beim Trocknen bei 38° bis 45°. — Roter P überzieht sich nur oberflächlich mit Phosphid. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ bildet ein ähnliches Gemisch wie $CuSO_4$, $CuCl_2$ wird nur zu CuCl reduziert. BÖTTGER (*J. B. phys. Ver. Frankf. a. M.* **1855** u. **1856**, 31; *J. B.* **1857**, 107). Vgl. Cu_2P und S. 763. — 6. Man gießt zur Lsg. von P in Ae. oder Bzl. eine nicht zu verd. Lsg. von nicht überschüssigem $Cu(NO_3)_2$ in W., schwenkt um und filtriert von dem schwarzen sich sehr langsam setzenden Nd. sofort ab. Auf diese Weise entsteht Cu_5P_2 von ziemlich konstanter Zusammensetzung unter ursprünglicher Rotbraunfärbung der Flüssigkeit. Verjagt man Ae. oder Bzl. vorher durch Erwärmen und erhitzt noch $^1/_2$ Std. auf dem Wasserbade, so löst sich der Nd. in der ätherischen Lsg. fast immer und geht in der Lsg. in Bzl. in Cu über. Dabei wirkt der O der Luft nicht, es entwickeln sich keine gelbroten Dämpfe und kein Gas, und es tritt geringe Selbsterhitzung auf. Cu_3P_2 entsteht selten, meist enthalten die Ndd. noch O und auch H_2O, während immer H_3PO_4 und H_3PO_3 in Lsg. gehen; bei den Ndd. ist Cu : P fast konstant wie 5 : 2. Nimmt man einen Ueberschuß von $Cu(NO_3)_2$, so entsteht statt Cu_3P_2 ebenso selten reines Cu_3P, sondern meist die erwähnten O und H_2O enthaltenden Prodd. Erhitzt man, so löst sich der Nd. und auch das wie oben reduzierte Cu zum größten Teil, und es bleibt wenig graues Pulver zurück, das beim Trocknen fast taubengrau wird, sich beim Glühen nicht entzündet, sondern zuerst schwärzt und dann homogen grün wird. Es ist basisches Cupriphosphat, da es sich in HCl teilweise, in Königswasser völlig löst und die Rkk. auf Cu und H_3PO_4 gibt. Im Filtrat des durch überschüssiges $Cu(NO_3)_2$ entstehenden O-haltigen Nd. (der z. B. die Zus. $Cu_5P_2O_{10}$ hat und nicht als $2CuO,Cu_3(PO_4)_2$ aufzufassen ist, da er nach dem Glühen dieselbe Zus. hat und homogen sattgrün ist) finden sich $Cu(NO_3)_2$,$Cu_3(PO_4)_2$,H_3PO_4; H_3PO_3 dagegen nicht oder nur in Spuren. CHRISTOMANOS (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 309). Vgl. a. Darst. 6) von CuP.

Nach 3) schwarzes Pulver, das, bei Luftabschluß stärker geglüht, in eine grauschwarze metallglänzende M. übergeht, sich aber bei keiner Temp. kupferrot färbt. H. ROSE. — Nach 4) schwarze — sehr voluminöse, KULISCH — Flocken oder nach gelindem Erwärmen in der Luftleere kupferrot, dem durch Zn gefällten Cu ähnlich. H. ROSE. Es schmilzt noch nicht bei der Schmelzhitze des Glases, doch leichter als Cu. LANDGREBE. — Nach 6) schwarze Flocken, die in feine nadelförmige kristallähnliche rein schwarze und stark

fettglänzende leichte Flitter übergehen. CHRISTOMANOS. — Das Prod. 3) zeigt auf der Kohle vor dem Lötrohr ein Flämmchen, 4) nicht. 3) verliert bei heftigem Glühen in H die Hälfte seines Phosphors. H. ROSE (*Pogg.* **4**, (1825) 110). 3) und 4) sind ll. in — verd., KULISCH — HNO_3 unter B. von H_3PO_4, besonders leicht das nach 4) erhaltene, noch nicht erhitzte. In h. H_2SO_4 löst sich 4) unter Entw. von SO_2, H. ROSE, und PH_3, KULISCH. In HCl bei Luftzutritt löst sich 4) nicht leichter als reines Cu. H. ROSE. 4) in noch nicht erhitztem Zustande löst sich in konz. HCl — beim Kochen, KULISCH — völlig unter Entw. von schwerentzündlichem PH_3. BUFF. 4) in noch nicht erhitztem Zustande hält sich an trockner Luft, verwandelt sich an feuchter — unter oberflächlicher Grünfärbung, KULISCH — in $Cu_3(PO_4)_2$ — überwiegend Cu_3PO_4, KULISCH — und verbrennt vor dem Lötrohr zu einer schwarzen Kugel von $Cu_3(PO_4)_2$, die beim Erkalten zu weißem Schmelz erstarrt. LANDGREBE (*Schw.* **53**, (1828) 464). Das wochenlang über H_2SO_4 in der Luftleere getrocknete Prod. gibt beim Erhitzen viel W., um so mehr je weiter es zers. ist, ab, den größten Teil (Konstitutions-W.) über 250°, wobei es kupferrot wird. Letzteres Prod. hinterläßt in H bei Dunkelrotglut ein stahlgraues bis silberweißes Phosphid. KULISCH. — Nach 5) grauschwarzes Pulver, l. in HCl bei anhaltendem Kochen zum kleinen Teil unter B. von CuCl und Entw. von nicht selbstentzündlichem PH_3. Erhitzt sich mit W. und J und bildet CuJ, HJ und H_3PO_4. Mit 1 T. $KClO_3$ zusammengerieben und in Papier gewickelt, entzündet es sich ruhig beim Schlag mit dem Hammer. Beim Ueberschütten mit fein gepulvertem KCN und schwachem Benetzen des Gemisches mit W. entwickelt es selbstentzündlichen, beim Benetzen des Gemisches mit 80 % ig. A. nicht selbstentzündlichen PH_3. BÖTTGER. — Entfernt man aus dem nach 5) dargest. Prod. freien P durch Behandeln mit h. W. und nachher mit CS_2, so erhält man ein schwarzes Phosphid, unveränderlich an der Luft und in W., D. 6.350; schm. in Rotglut unter 10 % Verlust zu einem metallischen, grauweißen, leicht pulverisierbaren Klumpen, bei noch höherer Temp. unter Freiwerden von P zu einer stahlharten, weißen M., die besonders bei Zusatz von etwas Sn außerordentlich hell klingt. Das schwarze und das geschmolzene Prod. verbrennt als feines Pulver in Cl sehr lebhaft. Scheint von k. HCl und H_2SO_4 nicht angegriffen zu werden. Entwickelt im Gemenge mit KCN und etwas W. selbstenzündlichen PH_3. Verpufft beim Erhitzen mit KNO_3 sehr lebhaft und liefert ein in W. ll. Salz, das in angesäuerter Lsg. mit $K_4Fe(CN)_6$ ein rotes Cupriferrocyanid gibt. SIDOT (*Compt. rend.* **84**, 1454; *J. B.* **1877**, 274). Das nach 1) erhaltene verliert einen Teil des P beim Erhitzen im Probierrohr. MOISSAN.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		MOISSAN. nach 1)	H. ROSE. 3)	4)			BÖTTGER. 5)
3Cu	190.5	75.44		75.34	75.76	bis	79.84	74.67
2P	62	24.56	27	24.66	24.24	„	20.16	
Cu_3P_2	252.5	100.00		100.00	100.00		100.00	

Da nach Verf. 4) etwas H_3PO_4 gebildet wird, so gab die Analyse etwas zu wenig P. H. ROSE. In dem nach 5), aber ohne nachherige Reinigung mit H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ dargestellten Prod. fand PARKMANN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **33**, 336; *J. B.* **1861**, 128) 87.06 % Cu und 12.16 % P, woraus er die Formel Cu_7P_2 berechnet, die 87.76 u. 12.24 % erfordert.

e) CuP. — 1. Man erhitzt die Bestandteile im zugeschmolzenen Rohr. EMMERLING (*Ber.* **12**, (1879) 153). — 2. Man leitet über Cu bei 600° von inertem Gase mitgerissenen P-Dampf. GRANGER (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 60). — 3. Man läßt 2 T. PCl_5 auf 9 T. Cu wirken. H. GOLDSCHMIDT (*C.-B.* **1881**, 489). — 4. Man erhitzt roten P im WURTZ'schen Gefäß oder im zugeschmolzenen Rohr, die bis zu $^1/_3$ gefüllt sind, auf 130° mit der 10-fachen Menge $CuHPO_3$ in Ggw. von W. 6 Stdn., löst schnell überschüssiges $CuHPO_3$ durch NH_3, wäscht mit W. und trocknet in der Luftleere. Weißer P und höhere Temp. geben daneben Cu. Ohne Druck ist die Umsetzung

unvollständig; ebenso bei Einw. von P auf h. Lsg. von $CuHPO_3$ in NH_3. Das $CuHPO_3$ kann durch gefälltes CuO ersetzt werden. Das von SIDOT (*Compt. rend.* 84, (1877) 1454) neben Cu bei Einw. von weißem P auf $CuSO_4$-Lsg. erhaltene Phosphid ist vielleicht dieselbe Verb. GRANGER (*Bull. soc. chim.* [3] 9, (1893) 661; *Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 66). — 5. Man setzt durch Na_2HPO_4 gefälltes Phosphat in H der stärksten Glühhitze, die Glas ertragen kann, aus. Die M. wird zuerst durch B. von Cu_2O gelb, dann grauschwarz. H. ROSE (*Pogg.* 24, (1832) 331). ABEL erhielt so Prodd., die sich teils in der Zus. dem Cu_3P näherten, teils nur 3 % P enthielten. — 6. Man schüttelt eine Lsg. von P in CS_2 mit $CuSO_4$-Lsg., schüttelt CS_2 mit Ae. aus, läßt die Fll. sich trennen und klären, filtriert die wss. Fl. durch einen GOOCH-Tiegel auf einer Asbestschicht an der Saugpumpe ab und wäscht den Nd. mit W., A. und Aether. J. KATZ (*Arch. Pharm.* **242**, (1904) 129). Der so erhaltene Nd. hat wohl nicht die Zus. CuP (vgl. Darst. 6) von Cu_3P_2). CHRISTOMANOS.

Nach 4) graues kristallinisches graphitähnliches Pulver. GRANGER. Nach 6) schwarzes Pulver. KATZ. Nach 1) mattsilberglänzend, spröde, zerreiblich; D. 5.14. EMMERLING. — Das Prod. 6) oxydiert sich an der Luft schnell, schon beim Trocknen im Vakuumexsikkator, weshalb auch STRAUB (vgl. S. 763) keine konstante Zus. erhalten konnte. KATZ. — Prod. 4) oxydiert sich beim Erhitzen an der Luft unter P-Verlust. GRANGER. Wird durch Erhitzen bei Luftabschluß und in H zu Cu_3P, wobei im letzteren Falle wechselnde Mengen von PH_3 und P entweichen. ABEL. — Wird von k. Cl und Br angegriffen. Ll. in HNO_3, wl. in HCl. Die HCl-Lsg. gibt die Rkk. der Cuprosalze. NH_3 löst bei Luftzutritt unter B. von Phosphat und Phosphit. Verpufft im Gemenge mit KNO_3 oder $KClO_3$ durch Schlag mit dem Hammer. GRANGER.

	Ber. von GRANGER.	EMMERLING. nach 1)	GRANGER. 2)		GRANGER. 4)		ROSE. 5)
Cu	67.17	66.5	70.97	70.65	67.16	66.98	65.09
P	32.83		28.27		31.84		34.91
CuP	100.00		99.24		99.40		100.00

J. KATZ fand auf 0.1448 P 0.3120 Cu, auf 0.0339 P 0.0816 Cu, auf 0.0953 P 0.1990 Cu, oder auf 1 At. P 1.06, 1.16, 1.027 At. Cu.

f) CuP_2. — 1. Man läßt durch ein inertes Gas mitgerissenes PCl_3 auf feine Cu-Drahtspiralen bei beginnender Rotglut wirken und im langsamen Gasstrome erkalten, befreit die leicht zerstoßene M. von CuCl durch Behandeln mit NH_4Cl-Lsg. und schwacher HCl im Wasserbade, wäscht mehrere Male mit W. durch Dekantieren, filtriert und trocknet bei 100°. Bei Hellrotglut findet Zers. statt. Ebenso wirken PBr_3 und PJ_3, dagegen wirkt PFl_3 erst bei Hellrotglut unter B. von Cu_5P_2. Bei der Darst. im geschlossenen Rohr, wobei PJ_2 nur oberflächlich angreift, ist die Verb. nicht von $CuCl_2$ und $CuBr_2$ zu trennen. — 2. Man erhitzt CuCl in P-Dampf unter Dunkelrotglut und reinigt wie unter 1. $CuCl_2$ wird zuerst zu CuCl reduziert. Bei Dunkelrotglut entsteht eine CuP in der Zus. sich nähernde Pseudomorphose. — Grauliche glänzende stark das Licht reflektierende prismatische an die Si-Kristalle erinnernde kleine Nadeln. — Erhitzen liefert ein Cu-reicheres Phosphid. In Rotglut oxydiert es sich bei Luftzutritt unter Verbrennen des P an der Oberfläche; verpufft im Gemenge mit $KClO_3$ oder KNO_3 durch Stoß. — HNO_3, Cl, Br greifen leicht an. HCl reagiert langsam. GRANGER (*Bull. soc. chim.* [3] **13**, (1895) 873; *Compt. rend.* **120**, (1895) 923); *Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 68).

		GRANGER. nach 1)			GRANGER. 2)	
Cu	50.60	50.88	50.79			51.77
P	49.40			48.57	48.74	
CuP_2	100.00					

II. Kupfer, Phosphor und Sauerstoff. A. *Cuprihypophosphit.* $Cu(H_2PO_2)_2$. — 1. Die blaue Lsg. des $Cu(OH)_2$ in H_3PO_2 hält sich bei langem Aufbewahren unverändert und läßt sich, wenn sie verdünnt ist, ohne Zersetzung erhitzen. Aber beim Verdunsten, selbst in der Luftleere in der Kälte, erfolgt, sobald die Fl. stark konz. ist, völlige Reduktion des CuO. H. Rose (*Pogg.* **12**, (1828) 291). — 2. Die aus $Ba(H_2PO_2)_2$ und $CuSO_4$ erhaltene Lsg. zers. sich schon bei etwa 60° unter Abscheidung von Cu_2H_2 (vgl. S. 721). Nur einmal wurden beim Verdunsten in der Luftleere kleine blaue Kristalle erhalten, die sich bei 65° plötzlich und unter Herumschleudern der ganzen M. zersetzten. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **16**, (1846) 199). Man fällt die Lsg. von 1 Mol. oder etwas mehr $CuSO_4$ durch die von 1 Mol. $Ba(H_2PO_2)_2$ (beide Lsgg. ev. bei 35° bis 40° gesättigt), filtriert durch gehärtetes Papier, fügt zur 10%igen Lsg. einen großen Ueberschuß von starkem A. und trocknet an der Luft oder unter einer Glocke neben H_2SO_4. Engel (*Compt. rend.* **129**, (1899) 518). — Glänzend weißer kristallinischer Nd. Unverändert mehrere Tage haltbar. — Explodiert gegen 90° heftig unter Entw. von PH_3. — Die verd. Lsg. kann ohne Zers. zum Kochen erhitzt werden; nähert sich die Konzentration 7%, so findet bei 70° Zers. statt. Die k. Lsg. wird durch gefälltes Pd in Cu, H_3PO_3 und H zers., es bildet sich kein Cu_2H_2; das Cu ist P-frei. In der Hitze entsteht ein brauner Nd. von Cu_2H_2, der sich schnell in Cu und H zers.; H entwickelt sich zuerst schnell, dann sehr träge lange und nur bei 100°. Die beiden Phasen der Rk. können leicht getrennt werden. In der ersten entsteht Cu, H_3PO_3 und H_3PO_2. In der zweiten fallen die sich noch in Lsg. befindlichen 0.4% Cu und wird bei 100° H_3PO_2 zu H_3PO_3 oxydiert. Engel.

	Berechnet von Jörgensen.		Wurtz. Gefunden.
CuO	79.5	41.09	40.50
4H	4	2.06	2.18

Nach Engel ber. 32.84% Cu, gef. 32.7%.

B. *Cupriphosphorige Säure.* $HCuPO_3$. — Ist in der Lsg. vorhanden, die auf Zusatz von NaOH zu etwas H_3PO_3 enthaltender Cuprisalzlsg. entsteht, da zur Anode gefärbte Ionen wandern. Kremann (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 93).

C. *Cupriphosphit.* a) *Normales.* $CuHPO_3,2H_2O$. — 1. Die Lsg. von $CuCO_3$ in H_3PO_3 gibt beim Eindampfen in der Luftleere bis zum Auftreten eines bleibenden Nd. gummiartige Massen oder kleine Kristalle. Amat (*Ann. Chim. Phys.* [6] **24**, (1891) 319). — 2. H_3PO_3-Lsg. gibt mit $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. in wenigen Augenblicken einen körnig-kristallinischen Nd. Wurtz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **16**, (1846) 213). — 3. Die Lsgg. von $(NH_4)_3PO_3$ und $CuCl_2$ geben einen — flockigen, Wurtz — Nd., der sich unzersetzt waschen und bei mäßiger Wärme trocknen läßt. H. Rose (*Pogg.* **12**, (1828) 292). — Schön blauer, H. Rose, Rammelsberg (*Pogg.* **132**, 491; *J. B.* **1867**, 144), weißblauer Nd., Wurtz; kleine Kristalle nach 1), Amat. — Verliert neben H_2SO_4 25% des W. (gef. 4.54; ber. 5.01%), bei 120° unter teilweiser Reduktion 16.8%, Rammelsberg, bei 130° 15% (2 Mol. = 20.06%) W., da die gebildete H_3PO_4 einen Teil des W. zurückhält, Wurtz. Gibt beim Erhitzen in einer Retorte viel W. und P-freien H ab und hinterläßt einen braunen aus Cu und $Cu_3(PO_4)_2$ bestehenden Rückstand. H. Rose. — Kochen mit W. zers. nicht. Rammelsberg. Beim Kochen mit H_3PO_3-Lsg. wird Cu reduziert. H. Rose.

Kristallinisch.	Berechnet von Jörgensen.		Wurtz (Mittel).
CuO	79.5	44.29	43.99
5H	5	2.78	2.68
PO_4	95	52.93	
$CuHPO_3,2H_2O$	179.5	100.00	

b) *Saures.* — Konnte nicht dargestellt werden, da es durch W. zers. wird. Amat.

D. *Cuprisubphosphat.* — Wss. Lsg. von $H_4P_2O_6$ gibt mit $CuSO_4$-Lsg. einen bläulichen Nd., der sich beim Kochen nicht verändert. Salzer (*Ann.* **187**, 322; *J. B.* **1877**, 231). — $Cu_2P_2O_6,6H_2O$. — Man trägt eine verd. w. Lsg. von $Na_4P_2O_6$, $10H_2O$ unter Rühren in überschüssige w. $CuSO_4$-Lsg. ein. — Unl. in W., l. in verd. Säuren. Gibt beim Glühen an der Luft nicht $Cu_2P_2O_7$. Drawe (*Ber.* **21**, (1888) 3403).

E. *Cupriorthophosphate.* a) *Basisch.* — Die natürlich vorkommenden Prodd. faßt A. Schrauf (*Z. Kryst.* **3**, (1879) 19; **4**, (1880) 1) als *Lunnit* zusammen. Triklin: a : b : c = 2,8252 : 1 : 1.5339. $\alpha = 89°29'$; $\beta = 91°0'$; $\gamma = 90°39'$. Große Annäherung an monokline Symmetrie. Selten isolierte Kristalle, meist radialstrahlige, nierige Massen. Beobachtete Formen: m{110}, u{1$\bar{1}$0}, a{100}, c{001}, D{4$\bar{4}$5}, d{445}, t{101}, τ{$\bar{1}$01}, b{010}, u. a. (100) : (010) = 89°20'; (100) : (001) = 89°0'; (010) : (001) = 90°30'; (110) : (100) = 69°55'; (1$\bar{1}$0) : (100) = 71°6'; (445) : (100) = 73°11'; (4$\bar{4}$5) : (100) = 74°36'; (445) : (001) = 52°39'; (4$\bar{4}$5) : (001) = 51°53'; {101} : {100} = 60°43'; (101) : (001) = 28°17'; ($\bar{1}$01) : (001) = 28°45'. Manche Kristalle sind aus Lamellen ‖ a gelagert zusammengesetzt. — Aus a) Phosphorochalcit $6CuO,P_2O_5,3H_2O$, b) Ehlit $5CuO,P_2O_5,3H_2O$ und c) Dihydrit $5CuO,P_2O_5,2H_2O$ sind in binärer oder ternärer Kombination und in wechselndem Mischungsverhältnis die meisten amorphen Massen zusammengesetzt. Sie gleichen vollkommen dem Malachit und sind deshalb als Pseudomalachit zu bezeichnen. Die Kristallisationsfähigkeit steigt mit abnehmendem Gehalt an W. und Cu. Nimmt man Dihydrit c) (mit etwa 69.56 Cu, 23.69 P_2O_5, 6.75 H_2O) als Stammtype an, so ist Ehlit = c, H_2O (69.05 Cu, 24.69 P_2O_5, 6.26 H_2O); Phosphorochalcit = c, $Cu(OH)_2$; Pseudomalachit = 1 a + 1 b + 1 c (69.03 Cu, 23.15 P_2O_5, 7.82 H_2O), Libethenit = 4 a + 2 b + 1 c (69.58 Cu, 22.33 P_2O_5, 8.09 H_2O). — Ueber B. der natürlichen Prodd. vgl. Gautier (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1271; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 884).

α) $6CuO,P_2O_5,3H_2O$. — Natürlich als *Phosphorochalcit* und annähernd als *Pseudomalachit* (s. vorher). — Dunkel smaragd- bis schwarzgrün; diamant- bis glasglänzend; durchscheinend bis halbdurchscheinend. — *Phosphorochalcit*: monoklin? Die früher als monoklin beschriebenen, von Schrauf aber als triklin nachgewiesenen Kristalle gehören nach Ansicht Schrauf's der Lunnitgruppe an. Die vermutlich dem Klinoklas $(CuOH)_3AsO_4$ isomorphe Kristallform des Phosphorochalcit ist noch unbekannt. Groth (*Tabellen* **1898**, 90). — D. 4.4, Härte 4.5 bis 5. Bei 200° entweicht kein W. — Die nierenförmigen konzentrisch schaligen Varietäten (*Pseudomalachit*) haben D. 4.2 und geben bei 200° einen wägbaren Glühverlust. Schrauf.

	Berechnet von Rammelsberg.	Rhodius.
CuO	70.88	70.8
P_2O_5	21.10	20.4
H_2O	8.02	8.4
$6CuO,P_2O_5,3H_2O$	100.00	99.6

Rammelsberg (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 2, (1875) 327). Der von Rhodius (*Pogg.* **62**, (1844) 371) analysierte Phosphorochalcit von Virneberg enthält nach Bergemann u. Bödecker (*Ann.* **94**, (1855) 356) zuweilen Se. Andere Analysen gaben 69.97, 71.16, 71.73, 69.68 % CuO; 19.89, 19.63, 20.87, 22.26 % P_2O_5; 8.21, 8.82 7.40, 8.06 % H_2O. Bergemann (*Pogg.* **104**, (1855) 190); Church (*Chem. N.* **10**, (1864) 217); Kühn (*Ann.* **51**, (1844) 124); Schrauf. Vgl. a. Kühn (*Ann.* **34**, (1840) 218).

β) $5CuO,P_2O_5$. β^1) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Dihydrit.* — Arfvedson (*Berz. J. B.* **4**, 143) fand 68.20 CuO, 24.70 P_2O_5, 5.97 H_2O; Hermann 68.21 CuO, 25.30 P_2O_5, 6.49 H_2O. Vgl. a. Schrauf (oben) und β^2). Rammelsberg berechnet 69.05 Cu, 24.70 P_2O_5, 6.25 H_2O. — Vgl. a. Darst. 6) von Cu_3P_2.

β^2) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — *Ehlit* aus Cornwall von D. 3.911 bis 4.23 stimmt sehr gut auf diese Formel. Church (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, 107; *J. B.* **1873**, 1187; vgl. a. *Chem. N.* **24**, (1871) 239).

			Church.	
CuO	66.98	66.88	66.84	66.29
P_2O_5	23.92		23.73	20.38
H_2O	9.10	9.16	9.26	8.25
$5CuO,P_2O_5,3H_2O$	100.00		99.83	98.76 [1])

[1]) einschließlich 2.42 % As_2O_5 (bei den beiden anderen nur in Spuren) und 1.42 % Fe_2O_3. Church. Andere Analysen ergaben 68.13, 67.73, 66.86, 67.98, 68.05 CuO; 22.73, 23.47, 23.14, 23.00, 23.45 P_2O_5; 8.51, 8.80, 10.00, 9.02, 8.94 H_2O. Heddle (*Phil. Mag.* [4] **10**, (1855) 39); Hermann (*J. prakt. Chem.* **37**, (1846) 175); Kühn, Nordenskiöld (*Acta Soc.*

Fenn. **5**, 335; *J. B.* **1858**, 724); WENDEL (*Rammelsberg's Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 2, (1875) 326). Vgl. a. BERGEMANN (*Schw.* **54**, (1828) 305 u. a. a. O.), BERTHIER (*Ann. Min.* [3] 8, (1835) 334); SCHRAUF (oben). STORY-MASKELYNE u. FLIGHT (*J. Chem. Soc.* [2] **10**, (1872) 1057) fanden in einem Ehlit von D. 3.98: 64.76 CuO, 23.45 P_2O_5. Ein Phosphat von Virneberg enthält 62.85 CuO, 21.69 P_2O_5, 15.46 H_2O. LYNN (*Edinb. phil. J.* **9**, (1824) 213). — BERGEMANN fand im Ehlit von Ehl einen bedeutenden Gehalt an V.

γ) $4CuO,P_2O_5$. *γ¹) Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Libethenit.* — 1. $CuCO_3$ wird mit verd. H_3PO_4 auf 180° im geschlossenen Gefäß erhitzt. FRIEDEL u. SARASIN (*Arch. phys. nat.* [3] **27**, (1892) 10). — 2. Gefälltes $Cu_3(PO_4)_2$ gibt durch h. W. langsam die Verb., CAVEN u. HILL (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 29), in Form eines grünlichweißgrauen kristallinischen Pulvers, FRIEDEL u. SARASIN; beim Erhitzen mit W. — das etwas H_3PO_4 enthält, FRIEDEL u. SARASIN — in verschlossenen Röhren oktaedrische Kristalle von der Form und der Zus. des Libethenits. Die frei werdende H_3PO_4 löst kein Cu. Die Zers. findet bei Ggw. von $Cu(NO_3)_2$ oder $CuSO_4$ schon bei 100° statt; um aber schöne Kristalle zu erhalten, muß man bis auf 150° erhitzen. $CuCl_2$ wirkt ähnlich, aber erst bei 200°; die Verb. enthält in diesem Fall kein Cl. — 3. Man läßt $Cu(NO_3)_2$ über 100° auf $CaHPO_4$ einwirken. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 439; *J. B.* **1860**, 72). — Ueber das Salz REYNOSO's vgl. $Cu_3(PO_4)_2,3H_2O$. — Olivengrüne oktaedrische Kristalle, nach 1) von 1 mm Seitenlänge, FRIEDEL u. SARASIN. Der gewöhnliche dunkle harzglänzende, durchscheinende bis halbdurchscheinende *Libethenit* ist nach MELCZER (*Z. Kryst.* **39**, (1904) 288) rhombisch bipyramidal; 0.960 : 1 : 0.703. Oktaederähnliche Kombination von m{110} und c{011}; auch kurzprismatisch noch mit a{100}, b{010}, d{101}, s{111}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 87°39'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 70°13'; (110) : (011) = 66°32; (111) : (1$\bar{1}$1) = 59°7; (111) : (11$\bar{1}$) = 89°8½. D. 3.6 bis 3.8; Härte 4. Vgl. a. LINDGREN u. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **18**, (1904) 448). — Erhitzt man das Pulver unter Abschluß von reduzierenden Gasen auf Rotglut, so geht W. fort und entsteht eine braune M., die beim Erkalten schön grün wird. War die Temp. zu niedrig, so bleibt die M. braun, war sie zu hoch, so entsteht ein graues Prod. ohne Glanz. FRIEDEL u. SARASIN. W. greift äußerst schwer, DEBRAY, selbst bei dreitägigem Erhitzen auf 275° im geschlossenen Rohr nicht an, ROUSSEAU u. TITE (*Compt. rend.* **113**, (1891) 193).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		DEBRAY. 2) Mittel.	KÜHN. Libethenit.
4CuO	318	66.53	65.5	66.94
P_2O_5	142	29.71		29.44
H_2O	18	3.76	4.75	4.05
$4CuO,P_2O_5,H_2O$	478	100.00		100.43

KÜHN (*Ann.* **51**, (1844) 104). Andere Analysen von Libethenit gaben 66.29, 66.42, 65.89, 66.98 CuO; 26.46, 29.31, 28.61, 28.89 P_2O_5; 4.04, 3.74, 5.50, 4.04 H_2O. BERGEMANN; FIELD (*Chem. Gaz.* **1859**, 400); HERMANN; H. MÜLLER (*J. Chem. Soc.* **11**; RAMMELSBERG (*a. a. O.*))

γ²) Mit 2 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Pseudolibethenit.* — BERTHIER fand 63.9 CuO, 28.7 P_2O_5, 7.4 H_2O, RHODIUS 63.1 CuO, 28.9 P_2O_5, 7.3 H_2O. RAMMELSBERG berechnet 64.10 CuO, 28.64 P_2O_5, 7.26 H_2O.

γ³) Mit 3 *Mol.* H_2O. — Der *Tagilit* ist monoklin, faserig, auch erdig, von D. 4.1. BREITHAUPT. Härte 3 bis 4. Glasglänzend, span- bis smaragdgrün, halbdurchsichtig. — FIELD (*Chem. Gaz.* **1859**, 223; *J. B.* **1859**, 806) fand 61.70 CuO, 27.42 P_2O_5, 10.25 H_2O; HERMANN 62.38 CuO, 26.91 P_2O_5, 10.71 H_2O. RAMMELSBERG berechnet 61.85 CuO, 27.64 P_2O_5, 10.51 H_2O.

δ) Von unbekannter Zusammensetzung. — Man elektrolysiert zwischen Cu-Elektroden die 1½%ige wss. Lsg. von 80 T. $NaClO_3$ und 20 T. Na_2HPO_4 mit D_{qdm} = 0.5 A. und 2 Vol. unter Bewahrung der schwachen Alkalität des Elektrolyten und Zuführen von W., H_3PO_4 und Luft. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 91707 (1894)); BORCHERS (*Z. Elektrochem.* **3**, (1897) 485). — Elektrolytisch in porösen Wänden gefälltes ist halbdurchlässig. H. N. MORSE (*Am. Chem. J.* **29**, (1903) 173).

b) *Normal.* $Cu_3(PO_4)_2,3H_2O$. — 1. Fällt beim Vermischen eines Cuprisalzes mit $(NH_4)_2HPO_4$, K_2HPO_4 oder Na_2HPO_4 nieder, während die Fl. sauer wird. MITSCHERLICH. Aus $CuSO_4$ und wenig Na_2HPO_4 erhält man diese

Verb.; fügt man zu dem Filtrat mehr Na_2HPO_4, so enthält der Nd. etwa 8 Mol. CuO auf 3 Mol. P_2O_5; beim Eintropfen der Lsg. von 3 Mol. $CuSO_4$ in eine h. Lsg. von 4 Mol. Na_2HPO_4 erhält man ein Salz mit 5 Mol. CuO auf 3 Mol. P_2O_5 und ein stark saures Filtrat, das Cuprisalze nicht fällt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 68, (1846) 383). Vgl. Cu, Na, P. Aus 3 Mol. $CuSO_4$ und 2 Mol Na_2HPO_4 in verd. Lsgg. erhielt METZNER (*Ann.* **149**, (1869) 67) ein Salz mit 8 Mol. CuO und 3 Mol. P_2O_5. — 2. Man löst $CuCO_3$ in verd. H_3PO_4 und erhitzt die Lsg. auf 70°. DEBRAY. Vgl. $4CuO,P_2O_5,H_2O$ (S. 970) u. $Cu(PO_3)_2$ (S. 973). — 3. Man erhitzt $Cu(NO_3)_2$ mit $CaHPO_4$ nicht bis auf 100°. DEBRAY. — 4. Man erhitzt CuCl mit H_3PO_4 auf 180°. Neben $Cu_3(PO_4)_2$ entsteht Cu und entweicht HCl. AUGER (*Compt. rend.* **144**, (1907) 199). [So vielleicht wasserfrei; die Zus. der Verb. ist a. a. O. nicht angegeben. P.]

Nach 1) blaugrünes, nach 2) und 3) schön blaues Pulver. Beim Erhitzen wird 1) unter Verlust von W. braun. Gibt beim Glühen mit C Phosphid. DEBRAY. — Absorbiert trocken H_2S, auch aus dem Leuchtgas, WRIGHT (*J. Chem. Soc.* **43**, 267; *J. B.* **1883**, 1598); bei 0° und unter Atmosphärendruck langsam, aber ständig, unter schwachem Druck viel langsamer, bei höherer Temp. mehr; es werden 27 Kal. frei. COLSON (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1137). — Unl. in W., DEBRAY; aber l. in CO_2-haltigem, BARILLÉ (*J. Pharm. Chim.* [6] **19**, 140; *J. B.* **1904**, 504). W. verwandelt in der Hitze langsam, CAVEN u. HILL, Erhitzen mit W. im verschlossenen Rohr schneller, DEBRAY, in $4CuO,P_2O_5,H_2O$ (S. 970). Daher ist das gelblich-dunkelgrüne Salz, das in etwas spitzen Oktaedern und kreuzförmigen Verwachsungen beim Erhitzen von $Cu_4P_2O_7$ mit W. auf 280° bis 300° entsteht, und das REYNOSO (*Compt. rend.* **34**, 795; *J. B.* **1852**, 318) als diese Verb. beschreibt, nicht $Cu_3(PO_4)_2,3H_2O$, sondern Libethenit. S. M. JÖRGENSEN. — Ll. in Säuren — in HNO_3, MOSER (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 19) —, auch in H_3PO_4,CH_3CO_2H und — wenig, GERLAND (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 97) — in wss. SO_2, ohne B. von Cu_2O; wl. in Ammoniumsalz-Lsgg. DEBRAY. Die Lsg. in möglichst wenig HCl dient zur Best. von Bikarbonaten im Wasser. LORY (*Compt. rend.* **67**, (1868) 237). Durch Elektrolyse der Lsg. in H_3PO_4 zwischen Pt-Elektroden unter Nachtragen des Salzes erhält man reine H_3PO_4 von jeder gewünschten Dichte. WARREN (*Chem. N.* **68**, (1893) 66). — KOH hydrolysiert völlig. CAVEN u. HILL. — Erhitzen mit überschüssiger K_2SO_4-Lsg. liefert Doppelphosphat und CuO. GRANDEAU (*Compt. rend.* **100**, 1134; *J. B.* **1885**, 436). Bildet Doppelsalze mit den Ammonium- und Mg-phosphaten. SKEY (*Chem. N.* **22**, (1870) 61). — Ist als Scharffeuerfarbe für Porzellan nicht verwendbar. MUTHMANN, WEISS u. HERAMHOF (*Ann.* **355**, (1907) 137).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		DEBRAY. nach 2) Mittel.	RAMMELSBERG. 1)
3CuO	238.5	54.89	53.9	55.01
P_2O_5	142	32.68		
$3H_2O$	54	12.43	12.3	11.24
$Cu_3(PO_4)_2,3H_2O$	434.5	100.00		

c) *Cupridiorthophosphat.* ²/₃ *gesättigtes Salz.* — Nach H. ROSE aus Cuprisalzen und Na_2HPO_4. Die Beobachtungen von RAMMELSBERG (s. b (1)) machen diese Angabe zweifelhaft. Vgl. $Cu(PO_3)_2$. — Der *Thrombolit* ist etwa $2(CuHPO_4),3H_2O$. Er ist amorph, lauch- bis smaragdgrün, D. 3.4. Härte 3 bis 4. Er enthält annähernd 39.2 CuO, 41.0 P_2O_5, 16.8 H_2O. BREITHAUPT u. PLATTNER (*J. prakt. Chem.* **15**, (1838) 321). Nach SCHRAUF (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 28) ist Thrombolit ein Arsenat (s. $10CuO,3As_2O_3,19H_2O$).

d) *Saures.* — Die Lsg. von b) in wss. H_3PO_4 hinterläßt beim Abdampfen ein grünes Gummi. Vgl. $Cu_3(PO_4)_2,3H_2O$.

F. *Cupripyrophosphate.* a) *Basisch.* $4CuO,P_2O_5,5H_2O$ *bzw.* $2Cu(OH)_2$, $Cu_2P_2O_7,3H_2O$. — Erhitzt man $Na_4P_2O_7,3Cu_2P_2O_7$ auf 100° und nimmt mit W. auf, so läßt die Lsg. beim Abdunsten ein blaugrünes kristallinisches Salz fallen, das beim Glühen schmilzt; die Schmelze erstarrt zu einer grünen glasigen M., die ein grasgrünes metallglänzendes Pulver gibt. L. in $Na_4P_2O_7$-Lsg. unter Abscheidung von schwarzbraunem CuO. PAHL (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1873**, Nr. 7, 40).

Wasserfrei.		Pahl.		
CuO	69.10	68.85		67.88
P_2O_5	30.90	32.45	32.74	
$4CuO,P_2O_5$	100.00	101.30		

H_2O gef. 15.68 und 15.32 %; ber. 16.37 %. Pahl.

b) *Normal.* $Cu_2P_2O_7$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man schm. 1 g-Mol. $CuSO_4$ mit 1 g-Mol. $Na(NH_4)HPO_4,4H_2O$ und läßt unter heftigem Rühren abkühlen. Scheidet sich auch aus Schmelzen von H_3PO_4 und $CuSO_4$ (wenig mehr als 1 At. P auf 1 Aeq. Cu) aus. Tammann (mit Hollander) (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 469). — 2. Man glüht $Cu_2P_2O_7,2H_2O$. Schwarzenberg (*Ann.* 65, 156; *J. B.* **1847/48**, 349). — Hellblau. Schwarzenberg. — Unregelmäßig begrenzte Partikel. Ll. in h. HCl und HNO_3. Na_2S-Lsg. gibt $Na_4P_2O_7$. Tammann. — Vgl. a. $Cu(PO_3)_2$, unter 4).

		Tammann.	Schwarzenberg. α)	Schwarzenberg. β)
CuO	52.76	49.28	52.1	52.89
P_2O_5	47.24	49.55	47.9	47.11
$Cu_2P_2O_7$	100.00	98.83	100.0	100.00

Der Rest war Na_2O. Tammann. — α) aus dem amorphen, β) aus dem kristallinischen Salz mit 2 Mol. H_2O. Schwarzenberg.

β) *Mit* 2 *oder* $2^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Scheidet sich aus Cuprisalz-Lsg. auf Zusatz von nicht überschüssigem $Na_4P_2O_7$ als amorphes grünlichweißes Pulver ab. Kristallinisch wird es gefällt durch Kochen der Lsg. des amorphen Salzes in wss. SO_2 oder der Lsg. in NH_3 nach Zusatz von SO_2. In beiden Fällen tritt keine Reduktion ein. Man trocknet immer bei 100°. Schwarzenberg; Pahl; Gladstone (*J. Chem. Soc* [2] 5, 435; *J. B.* **1867**, 147). — 2. Man fällt die Lsg. von $3Na_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7$ durch H_2SO_4 oder HCl. Pahl. — Blaues amorphes oder kristallinisches Pulver. Schwarzenberg. Verliert bei 150° 1 Mol. H_2O. Pahl. Gibt beim Glühen in H ein Sublimat von P_2O_3, PH_3, W. und Cu_3P. — L. in wss. NH_3 und Mineralsäuren, Schwarzenberg; l. in $Na_4P_2O_7$-Lsg., Stromeyer, Schwarzenberg, mit tiefblauer Farbe, Gladstone. In Lsg. in NH_3 durch Traubenzucker zu einem Gemenge von Cu und Cu_2O reduziert. Schwarzenberg. — H_2S wirkt wie auf $Cu_3(PO_4)_2$ und macht 50 Kal. frei. Colson (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1327). — Sd. KOH zers. in CuO und K_3PO_4, Schwarzenberg; sd. Lsg. von Na_2HPO_4 in $Na_4P_2O_7$ und $Cu_3(PO_4)_2$, Stromeyer.

	Berechnet von Jörgensen.	Gladstone. Gefunden.	wasserfrei		Pahl. 1)		Pahl. 2)	Pahl. 3)	
Cu	37.69	37.52	CuO	52.79	52.84	52.82	51.54	52.89	52.70
P	18.40	18.49	P_2O_5	47.21		47.49	48.46	48.36	48.69
H_2O	10.68	11.1	$Cu_2P_2O_7$	100.00		100.31	100.00	101.25	101.39

Präparat 1) wurde mit $Na_4P_2O_7$, 2) mit H_2SO_4, 3) mit HCl gefällt. Pahl. — Schwarzenberg fand 11.28 % (ber. 10.68 %) H_2O.

γ) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Blauer mexikanischer Türkis scheint ein wechselndes Gemenge von $2CuO,P_2O_5,5H_2O$ und $2Al_2O_3,P_2O_5,5H_2O$ zu sein; größerer Fe-Gehalt macht dunkelgrün. Clarke u. Diller (*Chem. N.* 56, 43; *J. B.* **1887**, 540). — 1. Setzt sich aus der Lsg. von β) in wss. SO_2 beim freiwilligen Verdunsten über H_2SO_4 ab. Pahl. — 2. Man setzt zur Lsg. von $3Na_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7$ Schwefelsäure. Pahl. — 3. Man kocht die Lsg. von β) in H_2SO_4. Pahl. — 4. Man setzt zu der Lsg. von 15 g $CuSO_4,5H_2O$ eine konz. Lsg. von 5 g Natriumtrimetaphosphat, läßt einige Tage im Vakuumexsikkator, wäscht und trocknet. Entsteht auch, und nicht das Trimetaphosphat, wenn man die frei werdende H_2SO_4 durch überschüssige NaOH absättigt und vom Nd. filtriert. Wiesler (*Dissert.*, *Berlin* **1901**, 40; *Z. anorg. Chem.* 28, (1901) 201). — Blaue Kriställchen. Swl. in W.; l. in verd. Säuren. Wird beim Erhitzen ohne zu schmelzen grün. Wiesler.

wasserfrei	Pahl. nach 1)		2)		3)	
CuO	51.71	52.52	52.78	53.55	53.19	52.82
P_2O_5		47.58		47.89	47.91	
$Cu_2P_2O_7$		100.00		101.44	101.10	

	Wiesler.		Mittel.	Mol.-Verhältnis.	
CuO	39.52	39.60	39.56	1.91	2
P_2O_5	36.65	37.15	36.89	1	1
H_2O	23.28	23.29	23.28	4.97	5
$Cu_2P_2O_7 5H_2O$	99.45	100.04	99.73		

5 Best. von H_2O gaben 23.66 % bis 23.17 %, ber. 23.03 %. Pahl.

c) *Allotropes.* — Wie das allotrope Ferripyrophosphat und mit ähnlichen, von denen des normalen abweichenden Eigenschaften. Von der Zus. des normalen (gef. 18.45 % P, 37.84 Cu, 10.81 H_2O). Gladstone.

G. *Cupritriphosphat.* $5CuO,3P_2O_5,13H_2O$. — Man löst $5Na_2O,3P_2O_5$ (Bd. II, 1, 400) und $CuSO_4$ im Verhältnis 1 : 2 in möglichst wenig k. W., mischt, filtriert den Nd. sofort ab und bringt auf die Trockenplatte. — Das Salz fällt entweder 1) kristallinisch, läßt sich dann leicht entwässern und ist auch nach schwachem Glühen ll. in HNO_3; oder 2) amorph, verliert dann das W. völlig erst bei hoher Temp. und kann darauf nur mit Na_2CO_3 und etwas KNO_3 aufgeschlossen werden. F. Schwarz (*Ueber eine neue Polyphosphorsäure, Dissert. Rostock* 1895, 29; *Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 261). — Ist jedenfalls kein einheitliches Salz. Stange (*Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 458).

		Schwarz. 1)	2)	
CuO	35.68	35.85	36.18	35.21
P_2O_5	38.38	38.03	38.55	
H_2O	25.94	25.82	25.19	26.27
$5CuO,3P_2O_5,13H_2O$	100.00	99.70	99.92	

H. *Cupromonometaphosphat.* Nur in der Lsg. in HPO_3 bekannt. — 1. Man ießt auf Dunkelrotglut erhitzte HPO_3 auf einen Ueberschuß von Cu-Drehspänen in einer Platinschale mit Deckel, wobei sich reichlich H entwickelt, erhitzt weiter bei Dunkelrotglut, saugt in ein erhitztes Glasrohr und läßt tropfenweise in Methylchlorid fallen. Bei Luftzutritt und beim Erhitzen von CuCl mit H_3PO_4 entsteht Cuprisalz. Auger (*Compt. rend.* 144, (1907) 199; *Bull. soc. chim.* [4] 1, (1907) 243). — 2. Entsteht bei der Raffination des Cu durch Phosphor. Rössler (*Dingl.* 233, (1879) 48). — Blaßgelbe glasähnliche durchscheinende M. Hält sich einige Tage im zugeschmolzenen Rohr. Wird langsam, schnell beim Erhitzen, braunrot und opak unter Abscheidung von Cu. L. in NH_3-Wasser unter Luftabschluß klar und farblos. Sd. W. scheidet Cu ab. Auger.

J. *Cuprimetaphosphate.* a) *Dimetaphosphat.* α) *Wasserfrei.* CuP_2O_6. — st als Tetrametaphosphat zu betrachten. Warschauer (*a. a. O.*, 63). — 1. Man mischt $Cu(NO_3)_2$ mit verd. H_3PO_4, verdampft zur Trockne und erhitzt auf 316°. Maddrell (*Ann.* 61, 60; *J. B.* 1847/48, 355). Das beste Verhältnis ist 4 Mol. CuO auf 5 Mol. H_3PO_4; bei kleineren Mengen wendet man $Cu(NO_3)_2$ an, bei größeren fein gepulvertes geglühtes CuO; dieses muß vor dem Eindampfen sich völlig mit der Säure verbunden haben, was durch Zusatz von wenig HNO_3 sehr befördert wird. Beim Eindampfen scheidet sich zuerst intensiv blaues $CuHPO_4$ ab, das sich bei weiterem Erhitzen wieder teilweise löst; hierauf erscheint hellblaues pulvriges wasserfreies $Cu_2P_2O_7$; bei höherer Hitze beginnt unter lebhaftem Spritzen die B. von CuP_2O_6. Während der Ausscheidung ist die M. mit dem Pt-Spatel umzurühren. Wenn sie bei etwa 350° nicht mehr spritzt und HPO_3 in dicken Wolken zu verdampfen anfängt, läßt man erkalten und wäscht aus, bis das Waschwasser nicht mehr sauer ist. So erhält man das Salz pulvrig und undeutlich kristallinisch. Bei Anwendung von etwas mehr H_3PO_4 löst sich CuP_2O_6 bei starker Hitze wieder in der überschüssigen Säure; läßt man jetzt allmählich erkalten, doch so, daß die überschüssige Säure frei verdampfen kann, so scheidet sich das Salz, namentlich bei leiser Bewegung mit dem Pt-Spatel, in glänzenden Kristallen aus. Bei schnellem Erkalten bildet

sich eine glasige M., die sich in W. vollständig löst und keine $(HPO_3)_2$ enthält. FLEITMANN (*Pogg.* 78, 242; *J. B.* 1849, 235). — 2. Man trägt in kristallisierte H_3PO_4, D. 1.75 bis 1.68, unter ständigem Rühren allmählich reines CuO ein, so daß 5 % H_3PO_4 im Ueberschuß bleiben, trägt Sorge, daß das CuO sich nicht zusammenballt, beginnt mit dem Erhitzen auf dem Wasserbade erst, wenn durch völlige Umsetzung (durch einige Tropfen HNO_3 beschleunigt) eine schöne hellblaue M. entstanden ist, und erhitzt allmählich auf dem Sandbade. Die Temp. kann bis 448° gesteigert werden. Das Auswaschen erfolgt am besten in flachen großen Porzellanschalen durch Digerieren mit vielem W. und häufigem Dekantieren. WARSCHAUER (*Beiträge zur Kenntnis der Metaphosphate. Dissert. Berlin*, Leipzig **1903**, 11). — 3. Man trägt sehr fein gepulvertes CuO in so viel H_3PO_4, D. 1.4, ein, daß 1 % P_2O_5 im Ueberschuß ist, rührt gut um, dampft in der Pt-Schale auf dem Wasserbade ein, erhitzt im Sandbade allmählich auf 400°, bis weiße Dämpfe entweichen und die M. bläulichweiß wird, pulvert grob und wäscht mit schwachem HNO_3-Wasser. GLATZEL (*Ueber dimetaphosphosphors. u. tetrametaphosphors. Salze. Dissert. Würzburg* **1880**, 14). Hiernach erhält man stets als Nebenprod. $Cu_2P_2O_7$, da ein Teil der H_3PO_4 sich verflüchtigt, ehe sie sich mit CuO verbunden hat. WARSCHAUER. — Das Cu wird erst merklich angegriffen, wenn H_3PO_4 in ein Gemenge von $H_4P_2O_7$ und HPO_3 übergegangen ist; zuerst färbt sich unter Entw. von H die Säure braun infolge der B. von Salz H (siehe dieses). AUGER. — 4. Das unl. $NaPO_3$ löst sich in konz. $CuSO_4$-Lsg. bei Zimmertemp. langsam, aber vollständig. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 463). Wesentlich schneller löst es sich in der Wärme; 8 g geben bei 70° unter Rühren mit k. gesättigter $CuSO_4$-Lsg. in ½ Stde. eine klare Lsg., die bei dreitägigem Stehen nichts ausscheidet, auch beim Kochen klar bleibt, aber nach vorherigem Zusatz von W. einen grünlichweißen Nd. absetzt. Gibt man zu der Lsg. bei 70° noch 7 g $NaPO_3$ und rührt, so erscheint nach kurzer Zeit das Ungelöste, auch nach dem Waschen mit W., blaugrün und enthält 35.59 % Cu (ber. für CuP_2O_6 28.7; für $Cu_2P_2O_7$ 42.02 %). Wirkt die $CuSO_4$-Lsg. noch drei Tage länger, so enthält das Prod. 37.8 % Cu, nach weiteren zwei Tagen 42.05 % Cu, so daß $Cu_2P_2O_7$ vorliegt. Dieses ist vielleicht sofort bei der Zugabe der zweiten Portion $NaPO_3$ ausgefallen. J. MÜLLER (*Beitr. z. Kenntn. der Metaphosphate, Dissert. Berlin* **1906**, 27). — 5. Das wenig lösliche $(NH_4)PO_3$ quillt in $CuSO_4$-Lsg. zu einer harzartigen M. auf und löst sich im Ueberschuß; durch Verdünnen entsteht kein Nd. $2AgPO_3,H_2O$ gibt mit $CuSO_4$ einen Nd., l. im Ueberschuß beider Lsgg. TAMMANN (*a. a. O.*, 451, 462).

Bläulichweißes kristallinisches Pulver. MADDRELL. Schmilzt in der Rotgut und gibt bei schnellem Erkalten eine grüne amorphe, bei langsamem eine kristallinische M. von $Cu_2P_4O_{12}$. GLATZEL. Bis 1 mm lange gut ausgebildete Kristalle. AUGER. Ein schmelzendes Gemenge von K_2CO_3 und Na_2CO_3 schließt auf. Das CuO wird erst bei längerem Schmelzen unl. in Wasser. WARSCHAUER. — Unl. — fast unl., WARSCHAUER — in W. MADDRELL; GLATZEL. Nimmt W., auch bei langem Liegen darunter, nicht auf. HOLLANDER u. TAMMANN (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 424). Fast unl. in Alkalien, ziemlich ll. in wss. NH_3. FLEITMANN. Wird von sd. NH_3-Wasser nicht vollständig gelöst. GLATZEL. Unl. in fl. NH_3. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140). Fast unl. in den meisten, selbst konz., Säuren, außer in sd. konz. H_2SO_4, FLEITMANN, zu $Cu_3(PO_4)_2$, GLATZEL. — Setzt sich mit w. Alkalisulfid-Lsg. um, H_2S verändert nicht. FLEITMANN; GLATZEL. Durch Rühren des staubfeinen Pulvers mit ständig gesättigt gehaltenem wss. H_2S werden in 16 Stdn. 25 g völlig umgesetzt. WARSCHAUER.

	Berechnet von WARSCHAUER.	MADDRELL.	FLEITMANN.	WARSCHAUER.	
CuO	35.92	35.7	35.2	35.71	35.74
P_2O_5	64.08	64.3		63.93	63.97
CuP_2O_6	100.00	100.0		99.64	99.71

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.	
Cu	28.64	28.36	
P	28.00	28.05	27.96

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man mischt Lsgg. von Cuprisalz und Alkalidimetaphosphat. Nimmt man $CuSO_4$, so scheidet sich erst beim Verdunsten oder bei Zusatz von A. ein Pulver ab. FLEITMANN. Bei Ueberschuß von $CuSO_4$ erhält man

nach einigen Tagen rundliche Kristalle. GLATZEL (*a. a. O.*, 37). Diese scheiden sich aus konz. Lsgg. bei Anwendung von $CuCl_2$ nach einiger Zeit ab. FLEITMANN. — Schwachblaues Pulver oder rundliche Kristalle. FLEITMANN; GLATZEL. Verliert sein Kristallwasser bei 100° nicht, aber bei schwachem Glühen unter Verflüchtigung von P_2O_5. FLEITMANN. Dieses entweicht nicht, sondern es entsteht Salz α). Schm. bei stärkerem Glühen und gibt bei langsamem Erkalten $Cu_2P_4O_{12}$. GLATZEL. — Unl. in W., FLEITMANN; 1 T. löst sich in 78 T. Wasser. GLATZEL. Nimmt nach dem Entwässern das Hydrat-W. nicht wieder auf. HOLLANDER u. TAMMANN. — Von h. konz. H_2SO_4 leicht zersetzbar. GLATZEL.

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.		FLEITMANN.
Cu	21.61	21.53		
P	21.13	21.01	20.91	
H_2O	24.54	24.62		25.46

Der Glühverlust wird wegen Verunreinigung mit $CuCl_2$ zu hoch gef. FLEITMANN. — HOLLANDER u. TAMMANN fanden 26.27% H_2O, so daß das Mittel mit FLEITMANN's Best. 25.86% ist; das *Trimetaphosphat* $Cu_3(P_3O_9)_2,13H_2O$ verlangt 26.04%.

b) *Trimetaphosphat.* $Cu_3(P_3O_9)_2,9H_2O$. — Aus dem Natriumsalz und $CuSO_4$ oder $CuCl_2$. Der Nd. scheidet sich schwierig und langsam ab. Erwärmung des Ba-Salzes mit $CuSO_4$-Lsg. gibt eine nicht kristallisierende Lsg. — Swl. in W.; bei 20° 0.04 g in 1 l. Schm. bei Weißglut. TAMMANN (mit KLEMM) (*J. prakt. Chem.* [2] 45, (1892) 425). — WIESLER u. auch LINDBOOM (*Arsskr. Lunds Univ.* 10, (1874); *Ber.* 8, (1875) 122) erhielten so $Cu_2P_2O_7$, ersterer auch, wenn die sich bildende freie H_2SO_4 durch NaOH neutralisiert wurde. — Vgl. a. Verb. a).

		TAMMANN.
CuO	28.81	29.59
P_2O_5	51.58	48.54
H_2O	19.61	21.33
$Cu_3(P_3O_9)_2,9H_2O$	100.00	99.46

c) *Tetrametaphosphat.* $Cu_2P_4O_{12}$. α) *Wasserfrei.* — Man verfährt zuerst wie bei Darst. von CuP_2O_6, schmilzt bei Rotglut und läßt sehr langsam erkalten. — Graugrüne großblättrige Kristallmasse. Scheint in dünnen Blättchen gelbgrün durch und gibt ebensolches Pulver. Die in starker Rotglut erhaltene Schmelze gibt bei schneller Abkühlung ein blaugrünes Glas, bei langsamer Blätter. Schmelzendes Na_2CO_3 schließt völlig auf. — Unl. in W. und HCl. Wl. in sd. HNO_3 langsam, ll. in sd. konz. H_2SO_4 unter Uebergang in $Cu_3(PO_4)_2$. — Warme Alkalisulfid-Lsg. bildet leicht CuS und Alkalidimetaphosphat. GLATZEL (*Dissert.*, 79).

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.	
Cu	28.64	28.87	
P	28.00	27.82	27.70

β) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Aus verd. Lsgg. von $(NH_4PO_3)_4$ und überschüssigem $CuSO_4$. — Hellblaue rundliche Kristalle. Das Kristallwasser geht erst bei schwachem Glühen vollständig fort. Schmelzen gibt das wasserfreie Salz. Fast unl. in W. Säuren, außer konz. H_2SO_4, greifen schwer an, besonders nach vorherigem Glühen. GLATZEL (*Dissert.*, 100).

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.	
Cu	21.61	21.44	
P	21.13	21.02	21.04
H_2O	24.54	24.65	

d) *Pentametaphosphat.* — $(NH_4PO_3)_5$ und $CuSO_4$ geben in Lsg. eine Fällung von kleinen Tropfen, die sich bald zu einer blauen zähen M. sammeln. TAMMANN (*a. a. O.*, 457).

e) *Hexametaphosphat.* $Cu_3P_6O_{18}$. — Man fällt — gesättigte, LÜDERT (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 31) — $CuCl_2$-Lsg. mit der Lsg. von — reinem, LÜDERT — $(NaPO_3)_6$. H. ROSE (*Traité compl. chim. anal., Paris* 1, (1859) 534). $CuSO_4$-Lsg. wird nicht gefällt. H. ROSE. — Bläulichweißer Nd., l. in überschüssiger Lsg. von $(NaPO_3)_6$ und von $CuCl_2$. H. ROSE. Hellgrüne dicke milchige Trübung, aus der sich ein dickflüssiges hellblaues Oel absetzt, das schnell von der Fl. getrennt werden muß, da es sich sonst löst. Das Oel trocknet auf einer Glasplatte zu einer klebrigen M., die zu einem spröden durchsichtigen schön hellblauen Glase erstarrt. Bei 100° getrocknet ist es noch feucht und klebrig, aber in W. viel weniger l., ll. dagegen in Säuren. LÜDERT.

		LÜDERT.
Cu	64.26	65.82
P_2O_5	35.74	34.18
$Cu_3P_6O_{18}$	100.00	100.00

III. Kupfer, Phosphor und Stickstoff. A. *Cuprisalze von Nitritophosphorsäuren.* a) *Cuprinitrilopyrophosphat.* — Wird von GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] 7, 15; *J. B.* **1869**, 238) kurz erwähnt, vgl. Bd. I, 3, S. 226.

b) *Cuprinitrilotrimetaphosphat.* $CuNP_3O_7,?H_2O$. — Man versetzt ganz schwache HCl-Lsg. von Nitrilotrimetaphosphorsäure mit $CuSO_4$-Lsg. — Blaue harzige M., die sich nur schwer durch Auskneten mit W. reinigen läßt. Enthält mehr als 1 Mol., aber wechselnde Mengen W. Verwittert über H_2SO_4 zu einem blaugrünen Pulver, das bei 110" schmutziggrau wird. Beim Erhitzen im Röhrchen verliert die M. das W. völlig, wird fast weiß und schmilzt unter Gasentwicklung. Sll. in wss. NH_3 lasurblau; die Fl. wird durch verd. Säuren ohne B. eines Nd. entfärbt. Durch k. NaOH langsam, durch sd. in CuO zersetzbar. MENTE (*Ann.* **248**, (1888) 257). Vgl. Bd. I, 3, S. 234.

B. *Cuprisalze von Amidophosphorsäuren.* a) *Cupriamidoorthophosphate.* — Das *normale Salz* $OP\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>Cu\right)(NH_2)$ fällt aus der Lsg. von $OP(ONa)_2(NH_2)$ durch Cuprisalz als amorpher Nd., wl. in W., durch Kochen in $Cu_3(PO_4)_2$ verwandelt. — Das *saure Salz* $Cu<\begin{smallmatrix}OP:O(OH)(NH_2)\\OP:O(OH)(NH_2)\end{smallmatrix}$ fällt aus der mit einem Tropfen HNO_3 versetzten Lsg. des primären Kaliumsalzes in Rosetten und hantelförmigen Bildungen, fast unl. in Wasser. STOKES (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 210). Vgl. Bd. I, 3, S. 217.

b) *Cuprisalz der Monoamidopyrophosphorsäure.* $Cu_3[O_3P_2O_3(NH_2)_2],2H_2O$. — Die wss. Lsg. der aus Chlorphosphorstickstoff durch A. und NH_3 entstehenden Prodd. wird schwach sauer gemacht und mit $CuSO_4$-Lsg. gekocht. — Blauer, flockiger Nd., der in der Hitze schmilzt, sich aufbläht, schwarz, dann heller wird, NH_3 entwickelt und das beim Ferrisalze erwähnte Sublimat liefert. GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* **3**, 135; *J. B.* **1850**, 285). Vgl. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] 2, 225; *J. B.* **1864**, 151). Vgl. Bd. I, 3, S. 228.

Bei 100°.	Berechnet von JÖRGENSEN.		GLADSTONE.
3CuO	238.5	41.51	42.42
2N	28	4.88	4.72
4P	124	21.59	
8H	8	1.38	1.94
11O	176	30.64	
$Cu_3[O_3P_2O_3(NH_2)_2],2H_2O$	574.5	100.00	

c) *Cuprisalz der Diamidopyrophosphorsäure.* — Das Ammoniumsalz der Säure gibt mit Cuprisalzen einen hellblauen Nd. SCHIFF. Vgl. Bd. I, 3, S. 229.

d) *Cuprisalz der Triamidopyrophosphorsäure.* α) *Sog. Zweibasisches Salz.* $CuH_5P_2N_3O_4$ (vgl. Bd. I, 3, S, 230). — 1. Man bringt Pyrophosphortriaminsäure in die Lsg. eines Cuprisalzes in überschüssiger $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. —

2. Man digeriert die Säure einige Zeit mit der Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$. — Grünes, in NH_3 unl. Pulver, aus dem verd. Säuren Cu ausziehen. GLADSTONE u. HOLMES.

Bei 100°.	Berechnet von JÖRGENSEN.		GLADSTONE u. HOLMES. 1)	2)
Cu	63.5	26.85	27.07	
2P	62	26.22	26.18	75.41
3N	42	17.76	17.17	
5H	5	2.11		
4O	64	27.06		
$CuH_5P_2N_3O_4$	236.5	100.00		

β) *Einbasisches (?)* — Die Säure gibt beim Behandeln mit einer durch einige Tropfen HNO_3 angesäuerten Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ einen blaßblauen Nd. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] 4, 1; *J. B.* **1866**, 149).

C. *Cuprisalz der Monoimidotetramidotetraphosphorsäure.* — Die Säure (vgl. Bd. I, 3, S. 232) zers. wss. $CuCl_2$; das so erhaltene Produkt enthält 21.52 % N und 6.12 % Cu und entspricht keiner einfachen Formel. Es nimmt beim Behandeln mit ammoniakalischer Cu-Lsg. mehr Cu auf (gef. 11.49 %). GLADSTONE (*J. Chem. Soc.* [2] 6, 261; *J. B.* 1868, 191).

D. *Cupriphosphat-Ammoniake.* a) *Cupriorthophosphat-Ammoniak.* α) $3CuO,P_2O_5,4NH_3$. — Frisch gefälltes feuchtes Cupriphosphat löst sich ziemlich langsam, aber vollständig in wss. NH_3 zu einer dunkelblauen, auf Cellulose einwirkenden Fl. A. fällt daraus einen tiefblauen Sirup, der zu einer grünblauen kristallinischen, wasserfreien, in W. swl. M. austrocknet. Sie wird direkt durch alkoh. NH_3 erhalten. Ll. in NH_3-haltigem W. Wahrscheinlich sind in der dunkelblauen Lsg. 3CuO mit $6NH_3$ verbunden; aber selbst beim Verdunsten in NH_3 über Kalk konnte nur das Salz mit $4NH_3$ erhalten werden. SCHIFF (*Ann.* **123**, (1862) 41).

β) $2CuO,P_2O_5,8NH_3$. — Man setzt zu 10 ccm der Lsg. von 358 g $Na_2HPO_4,12H_2O$ in 2 l W. 10 ccm der Lsg. von 80 g $CuSO_4,5H_2O$ in 1 l unter Rühren und behandelt den türkisblauen Nd. mit 20 ccm der Lsg. von 17 g NH_3 in 1 l. Statt $CuSO_4$ kann auch $Cu(NO_3)_2$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ benutzt werden. MAUMENÉ (*Compt. rend.* **95**, (1882) 226).

γ) $2CuO,3P_2O_5,20NH_3,21H_2O$. — Man löst das ausgewaschene Salz $8CuO,3P_2O_5,11H_2O$ (S. 971, Z. 6 v. o.) in möglichst wenig NH_3, schichtet darüber eine Lsg. von NH_3 in abs. A., löst den sich allmählich abscheidenden dunkelblauen Sirup in NH_3 und gießt wieder alkoh. NH_3 darüber. Nach Wochen setzen sich deutliche, himmelblaue, monoklinprismatische Kristalle ab. Ll. in k. W. Riecht stark nach NH_3, zerfällt schon bei gewöhnlicher Temp. an der Luft unter Verlust von NH_3 zu einem bläulichweißen Pulver. METZNER (*Ann.* **149**, 66; *J. B.* **1869**, 281).

α)	Berechnet von JÖRGENSEN.		SCHIFF.	
3Cu	192	42.7	42.46	
P_2O_8	190	42.2		
$4NH_3$	68	15.1	15.70	15.0
$3CuO,P_2O_5,4NH_3$	450	100.0		

γ)	Berechnet von JÖRGENSEN.		METZNER.
2CuO	159	12.19	12.65
$3P_2O_5$	426	32.70	32.51
$20NH_3$	340	26.10	26.62
$21H_2O$	378	29.01	
$2CuO,3P_2O_5,20NH_3,21H_2O$	1303	100.00	

b) *Cupripyrophosphat-Ammoniak.* α) $8CuO,3P_2O_5,8NH_3,8H_2O$. — Beim Ueberschichten einer Lsg. von $Cu_2P_2O_7$ in NH_3 mit A. scheiden sich allmählich Kristallwarzen aus. Sie werden beim Glühen braun. Wl. in Wasser. SCHWARZENBERG (*Ann.* **65**, 133; *J. B.* **1847/48**, 350).

β) $2CuO,P_2O_5,4NH_3,H_2O$. — Die dunkelblaue, Cellulose angreifende Lsg. von $Cu_2P_2O_7$ in NH_3 verliert schon bei mittlerer Temperatur allmählich NH_3 und wird grün; beim langsamen Eindunsten erhält man grüne, blumenkohlähnliche, warzige Gruppen, wl. in W., die beim Abdunsten des Restes der

Fl. zu einem fest zusammenbackenden Pulver zerfallen. Das Salz liefert beim Erhitzen unter starkem Aufblähen eine bläulichweiße, schwammige M., ll. in Säuren und NH_3; dann unter weiterem Gewichtsverlust weißes $Cu_2P_2O_7$. Dieses ist wl. in Säuren, wird von sd. NH_3 sogleich kaum angegriffen, aber bei 100° im geschlossenen Rohre nach kurzer Zeit gelöst; die Lsg. gibt beim Eindunsten wieder das grüne Salz. SCHIFF (*Ann.* **123**, (1862) 40).

α) Neben NH_4Cl und CaO.	Berechnet von JÖRGENSEN.		SCHWARZENBERG.
8CuO	636	47.39	46.76
$3P_2O_5$	426	30.25	31.14
$8NH_3$	136	10.13	11.39
$8H_2O$	144	10.73	10.17
$8CuO,3P_2O_5,8NH_3,8H_2O$	1342	100.00	100.00

β) Neben Schwefelsäure.	Berechnet von JÖRGENSEN.		SCHIFF.
Cu_2,O_4,P_2O_3	302	77.83	77.7
H_2O	18	4.64	4.7
$4NH_3$	68	17.53	17.6
$2CuO,P_2O_5,4NH_3,H_2O$	388	100.00	100.0

E. *Ammoniumkupferphosphate.* a) *Ammoniumcuprophosphat.* — Man fügt zu $CuSO_4$-Lsg., die durch NH_2OH entfärbt ist, $(NH_4)H_2PO_4$-Lsg. hinzu. PÉCHARD (*Compt. rend.* **136**, (1903) 506).

b) *Ammoniumcupridimetaphosphat.* $(NH_4)_2Cu(P_2O_6)_2$. α) *Mit* 2 *Mol.* H_2O.— Entsteht zuweilen, anscheinend bei großem Ueberschuß an $(NH_4)_2P_2O_6$ bei der Darst. des Salzes b, β). FLEITMANN (*Pogg.* **78**, 345; *J. B.* **1849**, 240). Konnte nicht erhalten werden. GLATZEL (*Dissert. Würzburg* **1880**, 63). — Luftbeständige Kristalle, die bei 100° kein W. verlieren. FLEITMANN.

		Berechnet von JÖRGENSEN.	FLEITMANN.
$(NH_4)_2O$	52	19.49	19.56
$2H_2O$	36		
CuO	79.5	17.61	17.39
$2P_2O_5$	284	62.90	
$(NH_4)_2Cu(P_2O_6)_2,2H_2O$	451.5	100.00	

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man vermischt die ziemlich konz. Lsgg. von 2 Mol. $(NH_4)_2P_2O_6$ und 1 Mol. $CuCl_2$ und läßt verdunsten oder fügt A. hinzu. FLEITMANN, GLATZEL. — Dunkelblaue, kleine, GLATZEL, verworrene Nadeln, swl. in Wasser. FLEITMANN. 1 T. löst sich in 50 T. Wasser. GLATZEL. 2 Mol. W. entweichen teilweise bei gewöhnlicher Temp., vollständig bei 100°. FLEITMANN. Bei 150° wasserfrei. GLATZEL. In höherer Temp. wird es unter Entw. von NH_3 heller, schmilzt dann unter Entw. von Phosphorsäuredämpfen und gibt bei langsamem Erkalten $Cu_2(PO_3)_4$. Säuren greifen schwer an, nur konz. sd. H_2SO_4 leicht. GLATZEL.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		FLEITMANN.	
CuO	79.5	16.31	16.32	
$2P_2O_5$	284	58.26		
$(NH_4)_2O$	52	18.05	17.78	24.63
$2H_2O$	36			
$2H_2O$	36	8.38	6.85	
$(NH_4)_2Cu(P_2O_6)_2,4H_2O$	487.5	100.00		

	Berechnet.	GLATZEL. Gefunden.	
NH_4	7.39	7.64	
Cu	13.01	12.83	12.84
P	25.44	25.34	
H_2O	14.77	14.88	

IV. Kupfer, Phosphor und Schwefel. A. *Kupferphosphorsulfide.* a) *Cuprophosphorsulfide.* α) $2Cu_2S,P_2S$. — Bleibt beim Glühen von $2Cu_2S,P_2S_3$ in einer Retorte als leberbraunes Pulver zurück. BERZELIUS (*Ann.* **46**, (1843) 252). Erhitzt man 2 Mol. Cu_2S und 1 Mol. P_2S_5 auf Rotglut in einem langsamen Strom von CO_2, so entweicht etwas S und fast kein P; es bleiben von 2.69 g 2.12 zurück, während $2Cu_2S,P_2S$ 2.30 g, $2Cu_2S,P_2S_2$ 2.21 g verlangt. FERRAND (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 397).

β) Cu_2S,P_2S. — Cu_2S nimmt beim Erwärmen mit P_2S nichts auf. Aber bei gelindem Glühen von CuS,P_2S in einer Retorte bleibt unter Entw. von P_2S, dann von einem S-reicheren Phosphorsulfid eine leberbraune Verb. Cu_2S,P_2S, die beim Reiben heller wird und beim Glühen an der Luft unter schwachem Leuchten (ohne P-Flamme) in SO_2 und eine schwarze

oxydierte M. verwandelt wird. — Dieselbe Verb. entsteht bei Einw. von P_2S auf die Lsg. von CuCl in NH_3. Berzelius.

γ) $2Cu_2S,P_2S_3$. — Aus der Lsg. von $CuSO_4$ in überschüssigem NH_3 durch Natronschwefelleber gefälltes Cu_2S wird nach dem Waschen und Trocknen in der Luftleere wie CuS,P_2S mit P_2S behandelt. Die Verb. erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. Man verjagt den Ueberschuß des P_2S durch möglichst gelindes Erwärmen in H. — Dunkelgelbes Pulver. — Gibt bei anfangendem Glühen in der Retorte die Verb. $2Cu_2S,P_2S$. Läßt sich an der Luft anzünden und verbrennt mit schwacher P-Flamme zu einer glänzenden nach SO_2 riechenden Masse. Berzelius.

	Berechnet von Jörgensen.		Berzelius.
4Cu	254	53.36	51.54
2P	62	13.03	13.09
5S	160	33.61	35.17
$2Cu_2S,P_2S_3$	476	100.00	99.80

Enthielt etwas von der Verb. $2CuS,P_2S_5$ beigemengt. Berzelius.

b) *Cupriphosphorsulfide.* α) CuS,P_2S. — Das aus $CuSO_4$-Lsg. durch H_2S gefällte CuS wird mit ausgekochtem W. gewaschen, in der Luftleere getrocknet und im Kugelrohr mit P_2S behandelt. Die Verb. erfolgt unter heftiger Wärmeentwicklung, so daß das überschüssige P_2S fast überdestilliert; der Rest wird durch sehr gelindes Erwärmen verjagt. Erst nach dem Erkalten wird die Verb. herausgenommen; sie ist mit einigen härteren Körnern von unverbundenem CuS gemengt. — Schwarzbraun, nach dem Pulvern heller braun. — Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit P-Flamme und hinterläßt ein hellleberbraunes Pulver. Verhält sich bei der Dest. wie Cu_2S,P_2S. Unl. in verd., wl. in h. konz. HCl; wird aus der dunkelgelben Lsg. durch Wasser völlig in dunkelbraunen Flocken gefällt. Berzelius.

β) $8CuS,P_2S_5$. — Bleibt bei gelindem Erhitzen von $2CuS,P_2S_5$ als gelbes Pulver zurück. Berzelius (*Ann.* **46**, (1843) 278).

α)	Berechnet von Jörgensen.		Berzelius.
Cu	63.5	33.51	37.57
2P	62	32.72	30.60
2S	64	33.77	30.16
CuS,P_2S	189.5	100.00	98.33

β)	Berechnet von Jörgensen.		Berzelius.
8Cu	508	50.52	52.05
2P	62	6.29	7.27
13S	416	42.19	40.68
$8CuS,P_2S_5$	986	100.00	100.00

Bei α) war etwas freies CuS beigemengt. Berzelius.

γ) $2CuS,P_2S_5$. — Siehe Cuprothiopyrophosphat (S. 982).

c) *Produkte, die vielleicht keine Verbb. sind.* α) Cu_4PS_3. — Man erhitzt ein Gemenge von 5.06 g Cu, 1.92 g S und 0.62 g P auf Rotglut. — Schwärzlichgraue, anscheinend oktaedrische Kristalle. Schmilzt beim heftigen Erhitzen mit dem Lötrohr unter Luftzutritt und zers. sich dann unter Zurücklassen von CuO. L. in konz. HNO_3 und in Königswasser; unl. in HCl. Sd. H_2SO_4 und NaOH sind ohne Einw. Ferrand (*a. a. O.*, 407).

		Ferrand.
Cu	66.70	66.6
P	8.11	7.4
S	25.17	26.0
Cu_4PS_3	99.98	100.0

β) Cu_8PS_7. — Man bringt Cu_2S in einem Porzellanschiffchen in eine glasierte Porzellanröhre, deren vorderes Ende einige Stücke P_2S_3 enthält und mit einem CO_2-Apparat verbunden ist, verjagt die Luft, erhitzt das Schiffchen auf Kirschrotglut, verdampft dann das P_2S_3, setzt das Erhitzen 2 Stunden fort, läßt die Röhre vom vorderen Ende an erkalten, so daß sich nicht P_2S_3 auf dem Reaktionsprodukt kondensieren kann und entfernt kleine Mengen von P_2S_3 durch schnelle Behandlung mit CS_2. — Gelbes Pulver, das durch HNO_3 schwierig angegriffen wird. — Gef. 66.81 % Cu, 4.02 % P, 29.01 % S. Ferrand (*a. a. O.*, 399).

B. *Kupferthiophosphite.* a) *Cuprothiophosphit.* Cu_3PS_3. — 1. Man erhitzt im Rose-Tiegel auf 450° in CO_2 ein Gemenge von 3 g Cu_2S und 4 g P_2S_5 bis zur Gewichtskonstanz. FERRAND (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 398). — 2. Man erhitzt (α) CuS und roten P oder (β) ein Gemenge von 2.53 g Cu, 4.37 g S und 1.24 g P oder (γ) ein Gemenge von 3.80 g Cu, 1.92 g S und 0.62 g P (der Formel entsprechend) unter Luftabschluß 20 bis 24 Stdn. auf Rotglut. FERRAND (*a. a. O.*, 403, 406; *Compt. rend.* **122**, (1896) 621). — Orangegelbes amorphes Pulver nach 1), metallglänzende, im durchfallenden Lichte rote, scheinbar oktaedrische Kristalle nach 2 (α), aus rötlichgelben kleinen Kristallen bestehende M. nach 2 (β), graues kristallinisches Pulver, u. Mk. im durchfallenden Lichte rötlich, nach 2 (γ). — Zers. sich bei Rotglut im inerten Gase, an der Luft unter B. von CuO. Wird an feuchter Luft langsam zers. (*a. a. O.* **1896**). Wasser, sd. NaOH-Lsg. und konz. sd. HCl greifen nicht an. Rauchende HNO_3 zers. in der Kälte sehr langsam. Gewöhnliche HNO_3 und Königswasser greifen heftig an. Konz. sd. H_2SO_4 entwickelt reichlich SO_2. FERRAND.

		FERRAND.			
		nach 1)	2 β)	2 γ)	
				1.	2.
Cu	60.03	57.4	57.06	59.12	62.6
P	9.75	9.9	10.53	9.50	9.0
S	30.20	32.7	31.85	30.87	29.0
Cu_3PS_3	99.98	100.0	99.44	99.49	100.6

Die Prodd. 1) und 2 β) waren mit P_2S verunreinigt. Prod. 2 γ, 2) enthielt noch, wie es öfter geschieht, unverbundenes Cu; seine Menge wird verringert, wenn man sehr feinen Cu-Draht verwendet. [*Ann. Chim. Phys.* [7] 17, (1899) 398 werden berechnet: Cu 59.9; P 9.8; S 30.3. P.]

b) *Cuprithiophosphit.* $Cu_3(PS_3)_2$. — Konnte nicht erhalten werden. Erhitzt man im geschlossenen Rohr auf Rotglut ein Gemisch von 1.90 g Cu, 1.92 g S und 0.62 g P, so erhält man ein Gemenge von P_2S_3, S und Cu_3PS_4. FERRAND.

C. *Cuprithiosubphosphat.* $Cu_2P_2S_6$. — 1. Man erhitzt im geschlossenen Glasrohr, das in einer längeren Fe-Röhre in Sand eingebettet ist, die Komponenten. Der rote P wird vorher mit W. und A. gewaschen und getrocknet. FRIEDEL (*Compt. rend.* **119**, (1894) 262; *Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 1060). — 2. Man erhitzt 7 g Cu_2S mit 20 g P_2S_5 10 Stunden im geschlossenen Rohr auf 400°, zieht mit CS_2 aus, wäscht zuerst mit A., dann mit Ae. und trocknet in der Luftleere. FERRAND (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 400). — Braungelbe, zerreibliche, durchscheinende M.; auch kleine Nadeln mit Längsauslöschung im polarisierten Licht. An der Röhrenwand bleibt sehr wenig rote M. von P-Geruch, die sich an der Luft entzündet. FRIEDEL. Gelbes amorphes Pulver, welches sich beim Erhitzen weder mit Cu noch mit S verbindet. FERRAND.

	FRIEDEL.			FERRAND.	
	Berechnet.	Gefunden.		Berechnet.	Gefunden.
Cu	49.92	52.2	52.58	50.03	49.4
P	12.22		10.99		
S	37.85	37.44	37.37	37.76	37.9

Bei anderen Analysen war die Cu-Menge noch größer, z. B. 55.23 Cu auf 8.94 P und 35.52 S, jedenfalls durch Beimengung von Cu oder CuS. FRIEDEL.

D. *Kupferthiophosphate.* a) *Cuprothiophosphat.* Cu_3PS_4. — 1. Man erhitzt in vollkommen trockenem Zustande 42.44 g CuCl und 63.60 g P_2S_5 in inniger Mischung in einer tubulierten Glasretorte von 150 ccm Inhalt 1 bis 2 Stdn. im Sandbade, dann $^1/_2$ Stde. mit einem Einbrenner auf dem Drahtnetz und schließlich frei mit Dreibrenner zur Dunkelrotglut, bis kein Thiophosphorylchlorid mehr destilliert und sich kein P_2S_5 mehr im Halse der Retorte ansetzt. Man erhält 50 g reiner Substanz, wenn man die schwarzen Teilchen, die am Glase liegen, abkratzt. GLATZEL (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 188, 213). —

2. Man läßt auf die bei Cu_8PS_7, S. 979, beschriebene Art P_2S_5-Dämpfe auf Cu_2S wirken. FERRAND (*a. a. O.*, 399). — 3. Man behandelt Cu_8PS_7 noch 2 bis 3 Stunden mit P_2S_3-Dämpfen. — 4. Man verfährt mit 2 Mol. Cu_2S und 1 Mol. P_2S_5 wie unter $Cu_2P_2S_6$ beschrieben. Das Prod. enthält zu viel Cu, 55.59 statt 54.42%. FERRAND (*a. a. O.*, 400). — 5. Man erhitzt auf lebhafte Rotglut ein Gemenge von 7.93 g Cu_2S, 4.80 g S und 1.55 g P 24 Stdn. oder auf Kirschrotglut ein Gemenge von 1.58 g Cu_2S, 1.92 g S und 0.62 g P 15 Stdn.; bei kürzerem Erhitzen entsteht ein graues Gemenge. FERRAND (*a. a. O.*, 402). — 6. Man destilliert das beim Cuprithiophosphit erwähnte Gemenge in der Luftleere, wäscht mit CS_2, dann mit A. und Ae. und trocknet in der Luftleere über H_2SO_4. FERRAND (*a. a. O.*, 405). — 7. Man erhitzt ein Gemenge von 2.53 g Cu, 2.24 g S und 0.62 g P 24 Stdn. auf Rotglut und destilliert in der Luftleere P_2S_3 ab. Aus Mischungen von 2.52 g Cu, 3.20 g S, 1.24 g P und 2.53 g Cu, 1.60 g S, 0.62 g P erhält man nicht weiter trennbare kristallinische Gemenge. FERRAND (*a. a. O.*, 407).

Gelbbraunes, sandiges, aus mkr. Kristallen bestehendes Pulver. GLATZEL. Rötlichgelbes amorphes Pulver. FERRAND. Verbrennt beim Erhitzen im offenen Tiegel unter Entw. von SO_2 und eines weißen Rauches, wobei ein rotbrauner Körper zurückbleibt. Ueber einer kräftigen Gebläseflamme zerfällt es schwer und unvollkommen in Cu_2S und P_2S_5; man erhält diamantglänzende, schwarze, scharf begrenzte Kriställchen, die beim Zerreiben ein rotes Pulver geben. — Unl. in W., A., Ae., CS_2, Benzol, Eisessig, HCl und verd. H_2SO_4. Wird zers. durch sd. HNO_3 unter Entw. roter Dämpfe, durch sd. konz. H_2SO_4 unter Entw. von SO_2, durch Königswasser und ein Gemisch von HNO_3 und Br. Wss. NH_3, KOH und NaOH wirken nicht ein. GLATZEL.

		GLATZEL.	
Cu	54.45	54.22	54.16
P	8.88	9.01	9.12
S	36.67	36.98	36.87
Cu_3PS_4	100.00	100.21	100.15

				FERRAND.		
		nach 2)	3)	5)	6)	7)
Cu	54.54	54.4	53.87	54.40	54.97	54.42
P	8.86		8.51	9.10		
S	36.59	36.7	37.22		36.94	36.68
Cu_3PS_4	99.99		99.60			

b) *Cuprithiophosphat.* — Durch Erhitzen von $CuCl_2$ oder CuS mit P_2S_5 entsteht das Cuprosalz, GLATZEL, das auch sonst (vgl. vorher) immer erhalten wird. FERRAND.

E. *Kupferthiopyrophosphate.* a) *Cuprothiopyrophosphat.* $Cu_4P_2S_7$. — 1. Man erhitzt (α) ein Gemenge von 3.17 g Cu_2S, 1.60 g S und 0.62 g P 36 Stunden auf Kirschrotglut im geschlossenen Rohr. Nimmt man (β) 3.178 g Cu_2S, 1.92 g S und 1.24 g P, so erhält man die Verb. nur, wenn P_2S_3 entweicht. Sonst entsteht ein an der Luft rauchendes Gemenge zweier Prodd., von denen das eine, in großer Menge vorhandene, braunrot amorph, das andere bläulichschwarz kristallinisch ist, oder eine aus mkr., im durchfallenden Lichte roten Kristallen bestehende nicht homogene Masse. FERRAND (*a. a. O.*, 401). — 2. Man erhitzt ein Gemenge von 2.53 g Cu, 4.37 g S und 1.24 g rotem P nahe der lebhaften Rotglut und destilliert P_2S_5 in der Luftleere ab. FERRAND (*a. a. O.*, 406; *Compt. rend.* 122, (1896) 886). — Veilchenblaue, metallglänzende, kristallinische M., im durchfallenden Lichte rot. Beim Erhitzen an der Luft entweicht zuerst P_2S_5 und bildet sich Cu_2S, dann entsteht bei Dunkelrotglut CuO. Heiße NaOH zers. unter

Zurücklassen von Cu_2S, l. H_2SO_4 unter Entw. von SO_2. Kalte H_2SO_4 und sd. HCl greifen nicht an. FERRAND.

		FERRAND. nach 1, β)	2)
Cu	47.07	44.65	47.50
P	11.47	11.84	10.92
S	41.45	43.60	41.42
$Cu_4P_2S_7$	99.99	100.09	99.84

b) *Cuprithiopyrophosphat.* $Cu_2P_2S_7$. — Entsteht bei gelindem Erwärmen von 2 Mol. CuS,P_2S mit 4 At. S, wobei sich 1 Mol. P_2S verflüchtigt. Steigt die Hitze etwas zu hoch, so wird auch P_2S_5 ausgetrieben und hinterbleibt $8CuS,P_2S_5$. BERZELIUS. Konnte nicht erhalten werden. FERRAND.

F. *Cuprisulfooxyphosphat.* $Cu_3(PSO_3)_2$. — Aus dem Natriumsalz durch Fällung. — Zersetzt sich sehr leicht. WURTZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, (1847) 476).

G. *Cuprisalz der Thiodiamidophosphorsäure.* $Cu(P(NH_2)_2SO)_2$. — Aus der neutralisierten Lsg. der Säure durch $CuSO_4$. — Gelblichweiße flockige Fällung, unl. in verd. HCl und in NH_3, l. in KCN-Lsg. Wird beim Trocknen braun. Entwickelt, für sich in einer Röhre erhitzt, NH_3 und $(NH_4)_2S$. GLADSTONE u. HOLMES (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, 1; *J. B.* **1865**, 159).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		GLADSTONE u. HOLMES. Mittel.
Cu	63.5	22.16	22.58
2P	62	21.74	21.38
4N	56	19.64	19.25
2S	64	22.44	22.02
8H	8	2.80	2.98
2O	32	11.22	
$Cu(P(NH_2)_2SO)_2$	285.5	100.00	

V. Kupfer, Phosphor und Chlor. *Cuprochlorid-Phosphorwasserstoff.* „*Cuprosodiphosphoniumchlorid*". a) $CuCl,PH_3$. — PH_3 wird langsam in eine durch Eis gekühlte Lsg. von CuCl in HCl geleitet. Die Kristallmasse wird schnell abgesaugt und durch Druck getrocknet. Zur Darst. des PH_3 wird dicke Kalkmilch (1 T. CaO, 3 T. W.) mit P im Salzwasserbade in einem langhalsigen Kolben erhitzt und das Gas durch mehrere Waschflaschen und eine Liebigröhre mit rauchender HCl, dann über Bimsstein, der mit rauchender HCl getränkt ist, geleitet. — Farblose lange Nadeln, sehr schnell zersetzlich unter Verlust von PH_3; halten sich nur gut in der Mutterlauge. 3 Stunden nach der Darst. betrug der P-Gehalt 19.8 %, nach 2 Tagen 18.5 %, nach 20 Tagen 12.3 %. Bei der Zers. an der Luft tritt unter Aufnahme von O und W. Bräunung ein. Beim Erhitzen und durch Einw. von k. W. entsteht PH_3, HCl und Cu_3P (siehe S. 961), zu dessen B. 1/3 des P verbraucht wird. RIBAN (*Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 385; *Compt. rend.* 88, (1879) 581).

	Berechnet.	RIBAN. Gefunden.	
Cu	47.7	47.3	47.0
Cl	26.7	26.7	26.4
P	23.3	21.6	21.4

Die Prodd. wurden sofort nach der Darst. analysiert und enthielten noch 2.3 bzw. 3.1 % Feuchtigkeit oder Mutterlauge. RIBAN.

b) $CuCl,2PH_3$ (?). — Leitet man in die HCl-Lsg. von CuCl einen Ueberschuß von PH_3, so lösen sich die zuerst entstehenden Kristalle von $CuCl,PH_3$ wieder und die Lsg. absorbiert noch viel PH_3. 1 ccm der Lsg. mit 262.2 mg CuCl absorbiert 132 ccm PH_3, eine Menge, die zwischen der durch die Formeln $CuCl,2PH_3$ und $2CuCl,5PH_3$ geforderten liegt. Im indifferenten Gasstrom oder beim Erwärmen verlieren die Lsgg. zuerst PH_3 und kristallisieren unter B. von $CuCl,PH_3$; schließlich bleibt nur CuCl zurück. RIBAN.

Kupfer und Bor.

A. *Cupriborid.* a) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — 1. Man elektrolysiert eine auf geschmolzener Cu-Kathode liegende geschmolzene Borverbindung. WARREN (*Chem. N.* 64, (1891) 302). — 2. Ein Gemenge von Borsäure und Cu wird als elektrischer Erhitzungswiderstand benutzt. E. H. u. A. H. COWLES (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 30, (1885) 310). — Wenig B erhöht die Festigkeit des Cu, ohne seine elektrische Leitfähigkeit zu beeinträchtigen. COWLES.

b) Cu_3B_2. — Man schmilzt Cu mit amorphem B in einem in einen Kohlentiegel eingebetteten Porzellantiegel. — Gelbliche, metallglänzende, schwefelkiesähnliche, hämmerbare, aber brüchige M. von großer Härte (ritzt Bronze, aber nicht Stahl oder Glas). D. 8.116. Gef. 79.75 % Cu und (als Verunreinigung?) 10.84 % SiO_2. MARSDEN (*J. Chem. Soc.* 37, 672; *J. B.* 1880, 330).

B. *Kupferborate.* — Ein lichtgraues Gemenge von Cu und Borax schmilzt ziemlich schwer. Das blaue Glas wird beim Liegen an den dünnen Teilen blaugrün. W. HERMANN (*Z. anorg. Chem.* 60, (1908) 378). — a) *Cuproborat.* α) $3Cu_2O,2B_2O_3$. — 1. Schmilzt man CuB_2O_4 bis zum Aufhören der Gasentwicklung, so besteht die untere der beiden Schichten aus dieser Verb., die in Bortrioxyd eingebettet ist und nach dem Behandeln mit sd. W. rein hinterbleibt. Die Menge des durch W. ausziehbaren B_2O_3 beträgt zwei Drittel der im CuB_2O_4 enthaltenen. Nach längerem Schmelzen erhält man nur eine orangerote Emulsion (vgl. unter 3). GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 458; 40, (1904) 232). — 2. Man behandelt 3 Mol. $Cu(NO_3)_2$ und 2 Mol. B_2O_3 (wie nach 1) unter CuB_2O_4) und erhitzt bis zur vollendeten Reduktion. — Vgl. S. 984 bei η). — GUERTLER. — 3. Dampft man CuOH mit 3 bis 5 Aeq. Borsäure ein und glüht, so erhält man eine anscheinend homogene Fl., die nach dem Abkühlen eine rotgelbe M. von muschligem Bruch bildet, die durch W. sehr schnell in ein feines, amorphes, rotgelbes Pulver zerfällt, welches außer Cu_2O 2.87 % bis 2.60 % B_2O_3 enthält. Aehnliche orangerote, an den äußeren Partien dunklere Emulsionen werden nach β) erhalten. GUERTLER. — Feine braune Kristalle mit grünem Oberflächenschimmer. GUERTLER.

		GUERTLER. Nach 1).	
Cu_2O	75.37	75.69	75.72
B_2O_3	24.63	24.39	
$3Cu_2O,2B_2O_3$	100.00	100.08	

β) *Andere Verbindungen* (?). — Das geschmolzene $Cu_2O,2B_2O_3$ wird durch schnelles Abkühlen citronengelb, langsam erkaltet ist es orange. $Cu_2O,3B_2O_3$ wird bei schneller Abkühlung in den äußeren Schichten dunkel, in dem langsamer erkalteten inneren Teil orangegelb. LE ROUX (*Compt. rend.* 64, 126; *J. B.* 1867, 137).

b) *Cupriborate.* — Ueber Anwendung als Malerfarbe vgl. BOLLEY (*Dingl.* 105, (1847) 158; 106, (1847) 157; 108, (1848) 144). — Fl zers. bei gewöhnlicher Temp. unter Erglühen durch die ganze M. und B. eines dunklen Rückstandes. MOISSAN (*Ann. Chim. Phys.* [6] 24, (1891) 266).

α) $11CuO,B_2O_3,9H_2O$. — Heiße verd. Lsgg. von $CuSO_4$ und $Na_2B_4O_7$ geben einen Nd., der nach dem Waschen diese Zus. hat. Er enthält, wie die folgenden, noch basisches Cuprisulfat, vor dem Waschen gepreßt auch Na_2SO_4. Durch fortgesetztes Kochen entsteht $10CuO,3H_2O$. H. ROSE (*Pogg.* 87, 587; *J. B.* 1852, 315).

β) $5CuO,B_2O_3,12H_2O$. — Mischt man k. $CuSO_4$-Lsg. mit 1/2 T. Borax und erwärmt, so fällt basisches Cuprisulfat und bleibt ein Cu-haltiges Filtrat, das, in h. überschüssige Lsg. von $Na_2B_4O_7$ getropft, beim Erkalten blaues Cupriborat absetzt; in einem Falle enthielt dieses $5CuO,B_2O_3,12H_2O$. PASTERNACK (*Ann.* 151, (1869) 227). S. a. TÜNNERMANN (*Kastn. Arch.* 20, (1830) 18).

γ) $4CuO,B_2O_3,3H_2O$. — Man wäscht $2CuO,B_2O_3,H_2O$ mit k. Wasser. H. ROSE.

δ) $3CuO,B_2O_3,3H_2O$. — Gleiche Mol.-Gew. $CuSO_4$ und $Na_2B_2O_4$ geben in k. konz. Lsg. einen Nd. von $9CuO,5B_2O_3,9H_2O$, der beim Waschen mit k. W. zu $3CuO,B_2O_3,3H_2O$ wird. Aus h. konz. Lsgg. fällt $11CuO,5B_2O_3,11H_2O$, das beim Waschen mit h. W. in $11CuO,4B_2O_3,11H_2O$ übergeht. H. ROSE.

ε) $5CuO,2B_2O_3,5H_2O$. — Man mischt k. verd. Lsgg. von $CuSO_4$ und $Na_2B_4O_7$ und wäscht. H. ROSE.

ζ) $2CuO,B_2O_3,xH_2O$. — 1. Kalte konz. Lsgg. von $CuSO_4$ und $Na_2B_4O_7$ geben einen Nd. von $33CuO,20B_2O_3,33H_2O$, der beim Waschen mit k. W. zu $2CuO,B_2O_3,2H_2O$ wird. In h. konz. Lsgg. bildet sich $2CuO,B_2O_3,H_2O$. H. ROSE. — 2. Aus h. $CuSO_4$-Lsg. fällt durch $Na_2B_4O_7$ ein grüner Nd., der nach dem Trocknen bei 100° $4CuO,2B_2O_3,5H_2O$ ist. LAURENT (*Compt. rend.* **30**, (1850) 33; *Ann.* **76**, (1850) 267).

			LAURENT.
$4CuO$	320	58.2	58.4
$2B_2O_3$	140	25.5	25.6
$5H_2O$	90	16.3	16.0
$4CuO,2B_2O_3,5H_2O$	550	100.0	100.0

η) CuO,B_2O_3 *bzw.* CuB_2O_4. — 1. Man dampft die Lsg. von 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$ mit 2 Mol. H_3BO_3 ein und schmilzt das blaue bis grüne Prod. im Platintiegel nicht über 950° zusammen. Zwischen den blauen Nadeln befindet sich braune Substanz. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 456). — 2. Man schmilzt CuO mit der zehnfachen äquivalenten Menge B_2O_3, ruft durch langsame Abkühlung oder Wiedererhitzen der unteren Schicht Kristallisation hervor und zieht die erkaltete Schmelze mit W. aus, wobei reine Kristalle hinterbleiben. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 253). Aehnlich entsteht CuB_2O_4 immer leichter als nach 1), wenn man CuO oder $Cu(NO_3)_2$ mit einem beliebigen Ueberschuß von B_2O_3 zusammenschmilzt. Die Schmelze teilt sich in zwei Schichten, die nach dem Erkalten scharf voneinander getrennt sind. Die untere, 52% B_2O_3 enthaltende Schicht besteht nach kurzem Schmelzen fast ausschließlich aus Kristallen von CuB_2O_4. Je länger das Schmelzen dauert und je höher die Temp. ist, desto mehr bildet sich eine gelbrote amorphe M.; bei etwa 1000° entwickelt sich stürmisch Sauerstoff. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 457; **40**, (1904) 241). — 3. Man behandelt $CuO,2B_2O_3$ mit Wasser. DITTE. — Blaue doppelbrechende Nadeln mit der Längsachse paralleler Auslöschungsrichtung, von der Härte des Korunds, D. 3.859 ± 0.003. Durch vorsichtiges Schmelzen des CuB_2O_4 und Abschrecken tiefschwarzes, nur in ganz feinen Splitterchen tiefdunkelgrünes, durchscheinendes, sehr hartes Glas, das Fensterglas und die blauen Kristalle ritzt. Durch schnelles Eingießen eines möglichst feinen Strahls der Schmelze nach 2) in viel k. W. grünschwarze bröcklige Perlen. — Erhitzt man, so beginnt im Mittel bei 675° geringe Kristallisation; die Verb. erhitzt sich dann, stärker als der zugeführten Wärme entspricht, bis im Mittel 920° (während der Schmp. bei etwa 980° liegt), wobei langsam Entglasung vor sich geht. Bei etwa 875° ± 10° werden erhebliche Mengen O abgegeben; ist die Gasentwicklung beendet, so hat die M. 5.28% an Gewicht verloren. — K. verd. Mineralsäuren, auch HFl wirken nicht; h. konz. HCl löst das staubfeine Pulver langsam. NaOH und Alkalisulfid wirken nicht; geschmolzenes $KHSO_4$ und $KNaCO_3$ langsam. GUERTLER.

		GUERTLER.	
CuO	53.21	53.37	53.56
B_2O_3	46.79	46.92	46.66
CuB_2O_4	100.00	100.29	100.22

ϑ) $CuO,2B_2O_3$ (?). — Behandelt man CuO oder $CuCO_3$ mit einer bei 40° gesättigten Lsg. von B_2O_3, so erhält man beim Verdunsten Kristalle des Tetraborats. DITTE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1663; *Ann. Chim. Phys.* [5] **30**, (1883) 248).

c) *Cupriperborat.* $Cu(BO_3)_2$. — Aus der auf 0° abgekühlten gesättigten Lsg. von $NaBO_3$. — Zers. sich leicht durch Wasser. MELIKOFF u. PISSARJEWSKI (*Ber.* **31**, (1898) 953).

C. *Kupfernitridborid.* — Das von BALMAIN so genannte Prod., das durch Glühen von B_2O_3 mit $Cu(CN)_2$ entsteht, ist Bornitrid oder ein diese Verb. enthaltendes Gemenge. Vgl. 6. Aufl. ds. Handb. I, 2, 521.

D. *Cupriborat-Ammoniak.* $CuO,2B_2O_3,4NH_3,6H_2O$. — 1. Man vermischt ammoniakalische Lsgg. von gleichen Mol. $Na_2B_4O_7$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und

überschichtet mit A. — 2. Man löst 1 Mol. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in wss. NH_3, fügt 2 Mol. B_2O_3 zu, erwärmt und filtriert heiß. — Prachtvoll dunkelblaue Kristalle, durch wiederholtes Umkristallisieren aus wenig wss. NH_3 leicht zu reinigen. Sie verwittern an der Luft, riechen stark nach NH_3 und zers. sich beim Kochen mit W. unter Abscheidung von $CuO,2B_2O_3$. Pasternack (*Ann.* **151**, 227; *J. B.* **1869**, 281).

	Berechnet von Jörgensen.		Pasternack. 1)	2)
CuO	79.5	20.08	20.10	19.85
$2B_2O_3$	140	35.41		
$4NH_3$	68	17.20	17.56	17.39
$6H_2O$	108	27.31	26.77	27.65
$CuO,2B_2O_3,4NH_3,6H_2O$	395.5	100.00		

E. *Cupriborofluorid.* $CuFl_2,2BFl_3$. — Man fällt $BaFl_2,2BFl_3$ durch $CuSO_4$. Das zur Sirupkonsistenz eingedampfte Filtrat gibt beim Erkalten eine hellblaue aus Nadeln bestehende M., die an der Luft schnell feucht wird. Berzelius.

Kupfer und Kohlenstoff.

Uebersicht: I. *Kupfer-Kohlenstoff.* A. Kohlenstoffkupfer, S. 985. — B. Acetylenkupfer. a) Cu_2C_2, S. 985. — b) CuC_2, S. 987. — II. *Kupfer, Kohlenstoff und Wasserstoff.* A. $Cu_3C_{44}H_{64}$, S. 987. — B. Kohlenwasserstoffe und Kupfer, S. 987. — III. *Kupfer, Kohlenstoff und Sauerstoff.* A. Sauerstoffhaltige Kupferacetylide, S. 988. — B. Kupferkarbonate, S. 990. — C. Kupferacetate, S. 997. — D. Kupferoxalate, S. 1005. — E. Kupfertartrate, S. 1009. — IV. *Kupfer und Cyan*, S. 1012. — V. *Kupfer, Kohlenstoff und Schwefel*, S. 1023. — VI. *Kupfer, Kohlenstoff und Selen*, S. 1032. — VII. *Kupfer, Kohlenstoff und Fluor*, S. 1032. — VIII. *Kupfer, Kohlenstoff und Chlor*, S. 1032. — IX. *Kupfer, Kohlenstoff und Brom*, S. 1036. — X. *Kupfer, Kohlenstoff und Jod*, S. 1036. — XI. *Verbindungen von Oxyden und Salzen des Cu mit organischen Stoffen*, S. 1038. (Spezialübersichten im Text.)

I. Kupfer-Kohlenstoff. A. *Kohlenstoffkupfer.* — Wird erhalten durch mehrstündiges Glühen mit Kienruß geschichteten Kupferblechs, worauf die Hitze bis zum Schmelzen gesteigert wird. Hierbei nimmt das Cu höchstens 0.2 % C auf. Karsten (*Schw.* **66**, (1832) 395). — Wurde von Hampe (*Z. B.-H.-Sal.* **21**, (1873) 282) aus Cuprisuccinat durch Reduktion mit H darzustellen versucht. — Neuere Beobachtungen (vgl. S. 673) sprechen gegen eine Bindung des C durch Cu. Vgl. aber B).

B. *Acetylenkupfer.* — In Cuprosalz-Lsgg. können sich durch C_2H_2 Ndd. bilden, die nur Cu und C oder Cu, C und O enthalten. Der früher in ersteren angenommene Gehalt an H ist nach E. H. Keiser (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 285) nicht vorhanden.

a) *Cuproacetylid.* Cu_2C_2. — Vgl. a. Cu_2O,C_2H_2. — α) *Gewöhnliches.* — Wird am reinsten nach 1) erhalten. — 1. C_2H_2 wird in W. geleitet, in dem CuOH suspendiert ist. Das gelbe CuOH wird schnell rot. Der Nd. enthält eine Spur C. Mehr findet sich in dem Nd., der in ammoniakalischer CuCl-Lsg., in W., welches CuCl suspendiert enthält (der Nd. hält auch hartnäckig CuCl fest), in der Lsg. von Cu_2O in wss. NH_3 (neben CuO) entsteht. Zur Darst. des C_2H_2 läßt man alkoh. KOH auf Aethylenbromid wirken, wäscht mit h. alkoh. KOH und mit abs. A. Der Nd. wird in hohen Zylindern, die mit CO_2 erfüllt sind, durch Dekantieren mit NH_3-haltigem W., dann mit reinem, mit A. und Ae. gewaschen, abgesaugt und über H_2SO_4 in der Luftleere getrocknet. E. H. Keiser (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 286). — 2. Fein verteiltes gefälltes Cu, welches in W. suspendiert ist, geht durch C_2H_2 teilweise in Cu_2C_2 über. Keiser. Entsteht auch in Acetylenentwicklern an kupfernen Teilen oder in kupfernen Leitungsröhren. Die B. wird vermieden, wenn man die Teile mit Metallen, die gegen Cu eine Potentialdifferenz haben, z. B. mit Zn, in Berührung bringt. Melentjeff (*D. R.-P.* 177 349 (1905)). Vgl. a. Torrey (*Am. Gas Light. J.*, Okt. 1859; *J. B.* **1859**, 222); Crowa (*Compt. rend.* **55**, (1862) 435); Nicklès (*Compt. rend.* **55**, (1862) 505). — 3. Man saugt in einen mit Cu gefüllten Vorstoß Verbrennungsprodukte von Leuchtgas zusammen mit wss. NH_3. Kuntzmann (*Bull. soc. chim.* [3] **6**, (1891) 422). — 4. Man läßt auf Cuprosalze in wss. oder ammoniakalischer Lsg. C_2H_2 wirken.

E. H. Keiser (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 535). Das beim Ueberspringen von Induktionsfunken in A. auftretende Gas wird in ammoniakalische CuCl-Lsg. geleitet. Quet (*Compt. rend.* 46, (1858) 903; *Ann.* 108, (1858) 116). Man leitet Leuchtgas in eine ammoniakalische Lsg. von CuCl oder von $Cu_2SO_3,CuSO_3$ oder in konz. wss. NH_3, welches mit Kupferasche geschüttelt ist, oder in eine Lsg. von $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3$. Böttger (*J. B. physik. Ver. Frankfurt* 1857/58, 37; *Ann.* 109, (1859) 351). — 5. Durch Einw. von C_2HBr auf CuCl in wss. NH_3. Reboul (*Compt. rend.* 54, (1862) 1229; 55, (1862) 136; *Ann.* 124, (1862) 267; 125, (1863) 81). — 6. Cuprisalz-Lsgg. werden bei Ggw. von Reduktionsmitteln mit C_2H_2 behandelt. Man fällt durch C_2H_2 die 50° warme Mischung von $CuSO_4$ und NH_2OH; in der Kälte erhält man keinen Nd. Péchard (*Compt. rend.* 136, (1903) 504). Man erwärmt mit starker Lsg. von SO_2 und NH_3 versetzte $CuSO_4$-Lsg. auf dem Wasserbade, bis sie schwach hellblau ist und leitet C_2H_2 ein. Der rotbraune Nd. wird allmählich dunkler. Das C_2H_2 wird durch Bleiacetat-Lsg. und durch $HgCl_2$-Lsg. von PH_3 befreit. Bei Ggw. von Ammoniumarsenat oder -arsenit wird etwas As mitgerissen. Söderbaum (*Ber.* 30, (1897) 3014). Man kocht in einem besonderen Apparat ammoniakalische $CuSO_4$-Lsg. mit Glucoselösung bis zur völligen Farblosigkeit und läßt C_2H_2 einwirken. Stillingfleet Johnson (*Chem. N.* 49, (1884) 127). — 7. Bildet sich bei Einw. von Bromoform auf Zinkstaub und 2 %ig. ammoniakalische CuCl-Lsg. Cazeneuve (*Bull. soc. chim.* [3] 7, (1892) 69).

Roter sehr voluminöser Nd., der leicht andere Stoffe aus der Lsg. mit niederreißt, Keiser; matt kupferrot, Quet; fast zinnoberrot oder dunkelviolettrot und flockig. Böttger. Nach dem Trocknen in der Luftleere braun, Quet, mit einem Stich ins Violette. Böttger. — Verpufft durch Schlag oder beim Erhitzen auf etwas über 100° unter Feuererscheinung, Quet, Böttger, und Hinterlassung des dreifachen Volumens eines sammetschwarzen, sehr voluminösen, aus C und Cu bestehenden Pulvers. Böttger. Kann ohne zu explodieren an der Luft auf 60°, auf dem Wasserbade noch höher erhitzt werden; explodiert beim Zusammenbringen mit C_2H_2, wenn es vorher einige Stdn. in O oder an der Luft erwärmt war, wobei es wahrscheinlich in Diacetylenkupfer übergeht, welches sich dann mit C_2H_2 unter Abspaltung von W. zersetzt. May (*J. f. Gasbel.* 41, 683; *C.-B.* 1898, II, 1082). Explodiert, beim Trocknen bei 60° der Einw. von Luft oder O ausgesetzt, plötzlich lokal, ohne daß die Explosion sich umgebendem C_2H_2 mitteilt. Freund u. May (*Acetylen* 1898, 285; *C.-B.* 1899, I, 410). — Beim Erhitzen mit W. oder KCN-Lsg., besonders reichlich mit W. in Ggw. von $CuCl_2$ entsteht Diacetylenyl, C_4H_2, aus intermediär sich bildendem CuC_2. Noyes u. Tucker (*Am. Chem. J.* 19, (1897) 123). In letzterem Falle entsteht hauptsächlich Aethylidendichlorid. N. Caro (*Verhandl. Ver. Gewerbfl.* 1906, 255). Beim Erhitzen mit KCN-Lsg. bildet sich Acetylen. H. C. Jones u. Ch. R. Allen (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 375). — HNO_3 zersetzt. Keiser. H_2SO_4, CH_3CO_2H, wss. NH_3 und KOH-Lsg. wirken selbst beim Erwärmen nicht. Böttger. Feuchtes Cu_2C_2 gibt mit HCl in der Kälte keine merkliche Gasentwicklung (vgl. $2CuCl,C_2H_2$), erst in der Wärme, Chavastelon (*Compt. rend.* 126, (1898) 1810); liefert dabei Diacetylen neben wenig Aethylidenchlorid unter Zurücklassen einer großen Menge eines festen Kohlenwasserstoffs, der scheinbar mit Cupren identisch ist. N. Caro. — Cu_2C_2 bildet mit Aethylenjodid CuJ_2 neben einem Gas und einem jodhaltigen, kristallisierenden Prod. Carstanjen u. Schertel (*J. prakt. Chem.* [2] 4, (1871) 47). — Wird verwendet als Kathode in galvanischen Elementen mit alkal. Lsg. von Hämochromogen, das durch O zu Hämatin wird und das Cu_2C_2 oxydiert; man regeneriert durch ständig zugeleitetes C_2H_2. Union Elektr.-Ges. (*D. R.-P.* 142227 (1902)).

		Keiser (1).	
	Berechnet.	Gefunden.	
Cu	84.08	83.36	83.96

Der geringere Cu-Gehalt rührt von etwas CuO her. Aus ammoniakalischer CuCl-Lsg. wurden Ndd. mit 80.43 und 81.14, 80.84 und 80.27, in der Luftleere bei 100° getrocknet mit 80.90 % Cu erhalten, die freien C einschlossen. Keiser.

β) Kolloidales. — Man leitet einen schnellen C_2H_2-Strom in $^2/_3$ l W. in einem 2 l Kolben durch ein bis zur Oberfläche der Fl. reichendes Rohr, schüttelt

um und trägt eine Federmesserspitze CuCl gelöst in 1 ccm konz. NH_3 ein. Die Fl. wird tiefrot und bleibt durchsichtig, läuft beim Filtrieren farblos ab. 0.2 % ige Gelatine-Lsg. liefert filtrierbare lange beständige Sole, die durch $(NH_2OH)H_2SO_4$ rein hochrot werden. Bei Ggw. von $CuO,4NH_3$ entstehen Nuancen nach braun. Erstarren der Gelatine und wiederholtes Verflüssigen (durch gelindes Erwärmen) ändert nichts an dem kolloidalen Zustand. Wird mit der Zeit ohne Trübung und ohne Abscheidung fester Teilchen rauchbraun. Auch die eingetrocknete Gallerte ist nicht explosiv. KÜSPERT (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 453).

b) *Cupriacetylid.* CuC_2. — 1. Entsteht intermediär beim Erhitzen von Cu_2C_2 mit $CuCl_2$ und W. neben CuCl. NOYES u. TUCKER. — 2. Man leitet in ammoniakalische $CuCl_2$-Lsg. Acetylen. PHILLIPS (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 241). Der Nd. enthält noch H und O; CuC_2 konnte nicht isoliert werden; die Ndd. nähern sich umso mehr (vgl. S. 989) dieser Zus., je niedriger die Temp. bei der Darst. ist. SÖDERBAUM (*Ber.* **30**, (1897) 815). — Tiefroter, an der Luft dunkelbraunschwarz werdender Nd. Ll. in HCl, nicht nach dem Stehen an der Luft. Die Lsg. gibt beim Kochen Acetylen. PHILLIPS.

II. Kupfer, Kohlenstoff und Wasserstoff. A. *Cuproverbindung.* $Cu_3C_{44}H_{64}$ (?). — Man läßt gereinigtes und durch konz. H_2SO_4 getrocknetes C_2H_2 auf Cu-Pulver unter 250° wirken. Der Angriff erfolgt sehr langsam. Bei höherer Temp. entsteht unter starkem Leuchten eine schwarze kohlige M. (Vgl. B). — 2. Man läßt einen lebhaften C_2H_2-Strom über feinverteiltes, durch Traubenzucker gefälltes Cu_2O in dünner Schicht bei 230° stundenlang streichen. — Hellbraune, äußerst voluminöse, sehr leichte zarte Flocken. Längeres Kochen mit verd. HCl löst das Cu völlig als CuCl. Ist auf keine Weise zur Explosion zu bringen. Gibt bei Dest. mit der fünffachen Menge Zinkstaub im Sand- oder Metallbade Naphtene, bei schnellem Erhitzen über freier Flamme Naphtalin und andere aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und Kresol. ERDMANN u. KÖTHNER (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 49).

	ERDMANN u. KÖTHNER.					
	1)	2)	3)			4)
Cu		15.55	15.73	15.63	15.82	14.40
C	77.56	77.13	77.38			
H	5.72	5.63	5.75			
$Cu_3C_{44}H_{64}$		98.31	98.86			

Die komplexe Zus. ist nicht sicher erwiesen. ERDMANN u. KÖTHNER.

In dem Prod. ist das Cu jedenfalls nur mechanisch verteilt. Die Formel erfordert 24.37 Cu, 67.45 C, 8.18 H. Bei den Analysen fehlen mehr als 1 % an 100. Nach siebenstündiger Einw. von C_2H_2 auf 2.3 g Cu_2O bei 230° wird ein kaffeebraunes, sehr leichtes, flockiges Pulver mit 30.3 % bis 37.55 % Cu, bei weiterer eine hellbraune, korkartige, geruchlose M. (s. unten) mit 2.63 % Cu und 88 % bis 89 % C erhalten, deren Cu-Gehalt auf 2.2 % vermindert werden kann, und die bei längerem Kochen mit verd. HCl das Cu bis auf 0.27 % verliert. Das Cu dient nur als Kontaktsubstanz zur Polymerisation des C_2H_2. H. ALEXANDER (*Ber.* **32**, (1899) 2381).

Das Prod. enthält nach den Daten 6.45 C : 5.70 H. Es ist ein Fehler in den Daten oder in der Berechnung vorhanden. Der voluminöse Körper bildet sich aus Cu_2O am besten bei 225°; es entsteht H_2O, nicht merklich CO_2. Der Cu-Gehalt schwankt zwischen 1.54 % und 24.21 %; geht man von CuO aus, zwischen 6.53 % und 21.30 %. Das Prod. bildet sich auf einer durch Erhitzen oxydierten Cu-Spirale bei 225°. Andere Oxyde haben ähnliche Wirkung. Die Prodd. enthalten O, höchstwahrscheinlich an Cu gebunden und schließen das Cu nur mechanisch als Metall oder Oxyd ein; sie sind nach Temp. und Oxydationswirkung verschieden. GOOCH u. DE FOREST BALDWIN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **8**, 354; *Z. anorg. Chem.* **22**, (1899) 235).

In dem bei 180° bis 250° durch Ueberleiten von C_2H_2 über Cu entstehenden gelben, mehr oder weniger dunklen Cupren, C_7H_6, ist Cu mechanisch eingesprengt. SABATIER u. SENDERENS (*Compt. rend.* **130**, (1900) 250).

B. *Kohlenwasserstoffe und Kupfer* (?). — Leitet man über hellroten elektrolytisch hergestellten Cu-Schwamm bei 240° bis 250° gereinigtes und getrocknetes C_2H_2, so schwillt das Cu an, es kondensieren sich grünliche stark nach Petroleumkohlenwasserstoffen riechende Tröpfchen und es entwickelt sich kein H, C_2H_4, C_2H_6. Läßt man im C_2H_2 erkalten, so erhält man eine hellbraune korkähnliche M. mit etwa 2 % Cu, auf die C_2H_2 nicht weiter wirkt. Die M. ist nach schwachem Erwärmen oder Liegenlassen an der Luft

geruchlos, entwickelt kein C_2H_2, ist unl. in den bekannten Lösungsmitteln; zers. sich bei stärkerem Erhitzen an der Luft unter Ausstoßen gelber, nach Braunkohlenteer riechender Dämpfe und verglimmt dann unter lebhaftem Erglühen; wird durch mehrstündiges Kochen mit verd. HCl nicht Cu-frei, durch Kochen mit HCl-saurer $FeCl_3$-Lsg. Cu-frei unter Aufnahme von 0.2% Fe und ohne sonstige Aenderung. Die Einw. des C_2H_2 beginnt erst bei 225°. Ueber 260° wird das C_2H_2 zersetzt. Cu_2O gibt bei 230° dasselbe korkähnliche Prod.; vgl. vorher. H. ALEXANDER.

III. Kupfer, Kohlenstoff und Sauerstoff. A. *Sauerstoffhaltige Kupferacetylide.* — Vgl. S. 985. — a) Cu_2O,C_2H_2. *Cuprooxyd-Acetylen bzw. Dicuproacetaldehyd.* — Hat nach MAKOWKA (s. unten) die Konstitution Cu_2CH,CHO; ist nach REBOUL (*Compt. rend.* 54, (1862) 1229) H_2C_2HCu; nach BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] 22, (1874) 341) über $CaCl_2$ getrocknet $(C_2HCu_2)OH$, im Trockenapparat wasserfrei gemacht $(C_2HCu_2)_2O$, früher nCu_2O,Cu_2C_2H; nach SCHIERL in der Luftleere über H_2SO_4 oder nach monatelangem Aufbewahren als feuchte Paste über P_2O_5 getrocknet $C_2HCu,CuOH$. — 1. Man leitet C_2H_2 oder ein dieses enthaltendes Gasgemenge in die Lsg. von CuCl in wss. NH_3 oder in mit KOH versetzte KCl-Lsg. oder in eine Lsg. von Cu_2SO_3, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 67, (1863) 52; Zusammenfassung der Artikel in *Compt. rend.* 50, (1860) 805; 54, (1862) 515, 640, 1042; 58, (1864) 977); wäscht mit w. NH_3 enthaltendem W. und trocknet zuerst an der Luft, dann über $CaCl_2$. BLOCHMANN (*Ber.* 7, (1874) 274; *Z. anal. Chem.* 13, (1874) 326; *Ann.* 173, (1874) 175). Der Cl-haltige Nd. wird wiederholt mit großen Mengen von konz. wss. NH_3 und zuletzt mit W. gewaschen. Die Entfernung des Cl wird beschleunigt, wenn man den etwas gewaschenen Nd. in k. HCl löst und die Lsg. in wss. NH_3 einträgt. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 9, (1866) 386). Verwendbar sind die aus einem durchgeschlagenen Bunsenbrenner abgesaugten Gase. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [5] 10, (1877) 365). Die Ausbeute ist besonders reichlich, wenn man das Leuchtgas vor seiner unvollständigen Verbrennung über Ae. leitet. RÖMER (*Ann.* 233, (1886) 182). — 2. Man leitet C_2H_2, welches gereinigt und mit $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. gewaschen ist, in eine mit NH_2OH,HCl entfärbte, schwach ammoniakalische Cuprisalz-Lsg. (z. B. 1.3 g $CuSO_4,5H_2O$, 100 ccm W., 10 ccm wss. NH_3, D. 0.96, 5 ccm 10%ige Lsg. von NH_2OH,HCl), befördert das Absetzen der braunen Flocken durch Schütteln und gelindes Anwärmen in w. W., filtriert, wäscht mit h. C_2H_2-haltigem W. und trocknet im Exsikkator über H_2SO_4. Es ist gleichgültig, ob man $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $CuCl_2$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ verwendet. Der Nd. erfolgt auch in essigsaurer oder weinsaurer Lsg. Statt NH_2OH,HCl sind auch Hydrazin, Hydrochinon, Pyrogallol oder KJ, As_2O_3, SO_2 verwendbar; letztere Stoffe beeinträchtigen die Reinheit des Nd.; H_3PO_3 reduziert zu schwach. MAKOWKA (*Dissert. Halle* 1905; *Ber.* 41, (1908) 824); H. ERDMANN u. MAKOWKA (*Z. anal. Chem.* 46, (1907) 125). Das C_2H_2 kann auch in Aceton gelöst sein. MAKOWKA. — 3. Man versetzt stark verd. $CuCl_2$-Lsg. mit SO_2, bis deutlicher Geruch des letzteren bleibend auftritt, erwärmt, bis er wieder verschwunden ist, neutralisiert genau mit Na_2CO_3, leitet C_2H_2, welches durch Waschen mit saurer Cuprosalz-Lsg. von PH_3 und CO befreit ist, in langsamem Strome ein, wobei die Lsg. durch Einlegen von Calcit neutral gehalten wird, filtriert und wäscht mit h. Wasser. SCHIERL (*Z. Calciumcarbid Fabr.* 10, (1906) 93). — 4. Man läßt einen großen Ueberschuß von NH_3 auf die sich von Cu_2O,C_2H_2 ableidenden Salze einwirken. BERTHELOT (1866).

Rotbrauner flockiger Nd., BLOCHMANN, MAKOWKA, in gelinder Wärme getrocknet kastanienbraun. BERTHELOT. Zers. sich beim Aufbewahren im trocknen Zustande, LJUBAWIN (*J. russ. phys. Ges.* 17, (1885) 252), langsam unter B. einer humusartigen, in HCl unl. Substanz. BERTHELOT. Bleibt in einer mit C_2H_2 gesättigten Lsg. unverändert; geht an der Luft allmählich in $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und CuO über. H. ERDMANN u. MAKOWKA. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ bildet sich nicht. MAKOWKA. Detoniert durch Schlag oder über 120° unter B. von Cu, C, H_2O, CO_2 und etwas CO. BERTHELOT. Entzündet sich unter Abscheidung von C in Cl, Bromdampf und beim Zusammentreffen mit fein gepulvertem Jod. BERTHELOT. H_2S zersetzt. SCHIERL. — Unl. in W., BLOCHMANN; l. in wss. NH_3 nur bei Luftzutritt, unl. in Alkalien und schwachen

Säuren, ERDMANN u. MAKOWKA; ll. in k. verd. HNO_3, l. in w. starker H_2SO_4 und in Lsgg. von Ammoniumsalzen, SCHIERL; l. in KCN unter Gasentwicklung zu CuCN. BERTHELOT; H. ERDMANN u. MAKOWKA. — L. in sehr verd. HCl bei mittlerer Temp. ohne Gasentwicklung zu einer grünlichgelben bzw. fast farblosen Fl., aus der es durch unvollständiges Neutralisieren mit KOH unverändert ausfällt; HCl, D. 1.1, entwickelt bei gewöhnlicher Temp. nur anfangs kaum merklich Gas, beim Erwärmen stürmisch unter B. von CuCl; das C_2H_2 ist selbst durch sehr langes Kochen nur bis auf Spuren auszutreiben. BERTHELOT. Konz. HCl zers. das frisch bereitete feuchte Cu_2O,C_2H_2 in CuCl, C_2H_2 und wenig Aethylidenchlorid. BLOCHMANN. Schwache H_2SO_4 wirkt nicht, starke warme bildet andere Reaktionsprodukte wie C_2H_2; die Zers. durch HCl auf dem Wasserbade entwickelt C_2H_2 glatt und regelmäßig. RÖMER (*Ann.* **233**, (1886) 182). Verd. HCl und H_2SO_4 wirkt ungenügend; HNO_3, D. 1.15, und konz. wss. Oxalsäure zers. beim Erwärmen auf dem Wasserbade langsam; konz. H_2SO_4 gibt leicht Explosionen. ERDMANN u. MAKOWKA. HNO_3 oxydiert das feuchte Cu_2O,C_2H_2; das trockne explodiert unter Hinterlassung von C; verd. H_2SO_4 (1 : 1 Vol.) greift selbst beim Kochen langsam und schwierig an; ähnlich verhalten sich wss. SO_2 und $CH_3.CO_2H$. BERTHELOT. Essigsäure und andere organische Säuren zers., SCHIERL; Essigsäure und Oxalsäure nicht, ERDMANN u. MAKOWKA; erstere namentlich in Ggw. von Acetaten nicht. MAKOWKA. NH_4Cl-Lsg. zers. beim Kochen unter Entw. von NH_3. BERTHELOT. — Zink bildet bei Ggw. von wss. NH_3 Aethylen. BERTHELOT. — Bis zur Neutralität gewaschen gibt es mit 30 %ig. H_2O_2-Lsg. unter Kühlung CuO,CuO_2 (bei 17° etwa 15 %) und unter starker Entw. von O flüchtige Prodd., die Aldehyd-Rk. haben, woraus die Konstitution Cu_2CH,CHO folgt; in alkal. Fl. entsteht kein CuO_2, das Filtrat gibt nach Zusatz von H_2SO_4 ein von flüchtigen organischen Verbb. saures Destillat. MAKOWKA.

			BLOCHMANN. Mittel.
2Cu	127	75.15	74.77
O	16	9.46	9.92
2C	24	14.21	14.24
2H	2	1.18	1.07
Cu_2O,C_2H_2	169	100.00	100.00

	Berechnet.	MAKOWKA. Gefunden. (Mittel.)
Cu	75.11	74.80
C	14.20	14.26
H	1.18	1.10

b) $12CuC_2,H_2O$. — Man läßt C_2H_2 bei +5° auf ammoniakalische Cuprisalz-Lsg. wirken, wäscht mit W. von +5° und trocknet über P_2O_5. — Schwarzes Pulver, falls die Lsg. sehr verd. war (z. B. 1 T. $CuSO_4,5H_2O$ auf 150 T. W.); der Nd. aus konzentrierteren Lsgg. hat oft einen Stich ins Braune. Nimmt an der Luft langsam an Gewicht ab. Explodiert in höherer Temp. (50° bei schnellem, 70° bei langsamem Erhitzen), sowie durch Schlag und Stoß. Verd. HNO_3 reagiert etwas weniger heftig als auf γ). Verd. HCl und wss. KCN zers. sehr schnell, verd. H_2SO_4 etwas langsamer zu einer schwarzen humoiden M., die mehrere Proz. C mehr als $nC_{12}H_4O_3$ entspricht (vgl. γ)), enthält. SÖDEBBAUM (*Ber.* **30**, (1897) 814).

	Berechnet.	SÖDERBAUM. Gefunden.	
Cu	71.25	71.24	71.19
C	27.06	27.19	27.17
H	0.19	0.35	0.45

Wird die Darst. bei 15° bis 25° vorgenommen, so enthält das Prod. ebenso viel C, aber 70.37, 70.65, 70.42, 70.48 % Cu. SÖDERBAUM. Vgl. S. 987.

c) $3Cu_4C_8O,2H_2O$ (?). — Man leitet mehrere Stunden C_2H_2 durch die neutrale oder schwach essigsaure Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$. — Tief samtschwarzer Nd., häufig an den Gefäßwänden als dünner metallglänzender Ueberzug, der sich später in graphitähnlichen Schuppen loslöst. Völlig

luftbeständig. Weniger explosiv als $Cu_8C_{17}H_4O_3$, so daß bei langsamer Erhitzung auf 200° keine Zers. eintritt; die M. läuft stahlblau an und wird nicht explosiv. Schnelles Erhitzen zers. unter heftiger Verpuffung und Feuererscheinung. HCl zers. unter B. eines humoiden Rückstandes mit 77.40 % C und 2.18 % H. SÖDERBAUM (*Ber.* **30**, (1897) 760; *Bihang till. K. Vet.-Akad. Handl.* 25, (1900), II, No. 5).

	Berechnet.	SÖDERBAUM. Gefunden.				Mittel.
Cu	67.09	67.33	67.00	66.96	66.86	67.03
C	25.48	25.11	25.28	25.19		25.19
H	0.35	0.46	0.55	0.50		0.50

d) $nCu_8C_{17}H_4O_3$ (?). — 1. Man löst 1 bis 2 g $CuSO_4$ oder $Cu(NO_3)_2$ in 100 bis 200 ccm W., versetzt mit 10 bis 20 ccm wss. NH_3, D. 0.96, hält lauwarm, leitet C_2H_2 in nicht zu langsamem Strome 15 bis 30 Min. hindurch, filtriert, preßt scharf ab und trocknet in der Luftleere. — 2. Man behandelt ammoniakalische $CuCl_2$-Lsg. ebenso. — Schwarzes amorphes Pulver nach 1), mit einem Stich ins Bräunliche nach 2). Präparat 2) ist an der Luft unbeständiger als 1). Unl. in W. und organischen Lösungsmitteln. Explodiert über 80°, bisweilen zwischen 70° und 80°, mit dumpfem Knall und unter Funkensprühen. Nicht zu verd. HNO_3 und konz. H_2SO_4 zers. ähnlich. NH_3 löst nur unter Luftzutritt allmählich teilweise. $KMnO_4$ oxydiert, namentlich in Ggw. von Alkalien, ohne daß sich Oxalsäure bildet. Halogene greifen an. Warme verd. Säuren, namentlich HCl, lösen schnell das Cu vollständig und entwickeln wenig C_2H_2, während die größte Menge des C in Verb. mit H und O als schwarze humusartige M. von der Zus. $C_{12}H_4O_3$ bei 110° (etwa 25 % des Acetylids) abgeschieden wird. Verd. HNO_3 greift sehr heftig an unter B. nitroser Dämpfe und eines dunkelbraunen humoiden stickstoffhaltigen Rückstandes; dieser gibt mit W. eine bräunliche trübe, durch wenig HNO_3 farblos und klar werdende Fl. SÖDERBAUM.

	Berechnet für $Cu_8C_{17}H_4O_3$	Berechnet für $Cu_3C_6H_2O$	SÖDERBAUM. Gefunden. nach 1)					Mittel.	nach 2)	
Cu	66.39	67.81	66.58	66.65	66.46	66.57	66.50	66.55	65.18	65.32
C	26.79	25.75	26.43	26.65	26.68			26.59	25.91	26.50
H	0.52	0.71	0.85	0.58	0.71			0.71	0.95	0.84

Cu : C : H : O = 1.05 : 2.22 : 0.5 : 0.38. SÖDERBAUM.

B. *Kupferkarbonate.* *Uebersicht*: 1. Cuprokarbonat, S. 990. — 2. Cuprikarbonate. a) Basische (Spezialübersicht im Text), S. 990. — b) Saure, S. 996. — c) Cuprihydrazinkarbonat, S. 996. — d) Kupferkarbonat-Ammoniak. α) Cuprokarbonat-Ammoniak, S. 996. — β) Cuprikarbonat-Ammoniake, S. 997.

1. *Cuprokarbonat.* — Frisch gefälltes in W. suspendiertes CuOH bildet mit CO_2 unter Luftabschluß zunächst ein Karbonat, jedenfalls $Cu_3H(CO_3)_2$, das sich aber später wieder vollkommen in CuOH und CO_2 zersetzt. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 142).

Der pomeranzengelbe Nd., den Na_2CO_3-Lsg. in der Lsg. des CuCl in HCl erzeugt, und der beim Auswaschen mit k. W. ziegelrot wird, ist von CO_2 freies CuOH. GMELIN.

2. *Cuprikarbonate.* a) *Basische.* — Fällt man $CuSO_4$-Lsg. mit wechselnden Mengen Na_2CO_3 bei verschiedenen Tempp., so entstehen basische Karbonate, in denen das Verhältnis $CuO : CO_2$ von 6 : 1 abnimmt bis 5 : 3. KÜHN (*Ann.* **73**, (1850) 84). — Die grünlichblauen Ndd., die aus n.Lsgg. bei gewöhnlicher Temp. entstehen, sind kolloidal, enthalten mehr oder weniger Na_2CO_3 und haben einen wechselnden Gehalt an H_2O. Aequivalente Mengen geben im Cuprisalz das Verhältnis $CuO : CO_2$ = 2 : 1. Mit zunehmendem Na_2CO_3 werden die Ndd. ärmer an CO_2, bei $CuSO_4$-Ueberschuß sind sie mit basischem Cuprisulfat gemischt. Auch der flockige hellgrünlichblaue Nd., der aus $NaHCO_3$ durch $CuSO_4$ bei niedriger Temp. gefällt wird, ist kolloidal und enthält $NaHCO_3$; frischgefällt hat er $CuO : CO_2$ = 8 : 5, auch nach dem Austrocknen bei niedriger Temp. (s. S. 992, unten), bei dem, entgegen H. ROSE (*Ann.* **80**, (1851) 253), kein Malachit entsteht. Bei Ggw. von über-

schüssigem $CuSO_4$ mengt sich dessen basisches Salz bei. Ueber B. von $6CuO,3CO_2,4H_2O$ und $Na_2CO_3,CuCO_3,3H_2O$ siehe diese Verbb. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 127). — Ein Gemisch von NaOH, Na_2CO_3 und $NaHCO_3$ gibt keine bestimmten chem. Verbb. STRÖMHOLM (*Ark. Kem. Min.* 2, H. II, Nr. 16, 1; *C.-B.* **1906**, I, 1222). — Die durch Karbonate erhaltenen unbeständigen Ndd. geben durch Behandeln mit CO_2 beständigere Verbb., die für eine bestimmte Konzentration des CO_2 eine bestimmte mit der Menge des CO_2 steigende Löslichkeit besitzen. Die Löslichkeit wird durch Zusatz von Na_2CO_3 und $CaCO_3$ herabgedrückt. FREE (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1366; *Chem. Ztg.* 32, (1908), *Rep.* 562). — Die kornblumenblaue Lsg. von $Cu(OH)_2$ in $KHCO_3$ (*Ost'sche Lsg.*; vgl. b, β) diffundiert durch Pergamentpapier. LUTHER u. KRSNJAVI (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 172).

Uebersicht: α) $10CuO,CO_2,6H_2O$, S. 991. — β) $8CuO,CO_2,5H_2O$, S. 991. — γ) $6CuO,CO_2$, S. 991. — δ) $3CuO,CO_2,2H_2O$, S. 991. — ε) $5CuO,2CO_2,6H_2O$, S. 991. — ζ) $2CuO,CO_2$, Wasserfrei und mit 1 bis 2 Mol. H_2O, S. 991. — η) $8CuO,5CO_2,7H_2O$. S. 995. — ϑ) 3CuO, $2CO_2,H_2O$, S. 995.

α) $10CuO,CO_2,6H_2O$. — Vgl. Verb. β).

β) $8CuO,CO_2,5H_2O$. — 1. Die Verb. $2CuO,CO_2,H_2O$ geht durch eine gesättigte Lsg. von Na_2CO_3 teilweise in ein braunes Pulver von dieser Zus. über. H. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 75; *J. B.* **1851**, 311). Vgl. Verb. γ). — 2. Diese Zus. oder $10CuO,CO_2,6H_2O$ hat vielleicht der bei Darst. von $Na_2CO_3,CuCO_3,3H_2O$ entstehende braune Nd. nach dem Waschen mit kaltgesättigter Lsg. von Na_2CO_3 und mit W. nach dem Trocknen an der Luft, wenn nicht ein Gemenge vorliegt. GRÖGER.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		DEVILLE.	GRÖGER.
8CuO	636	82.60	82.0	84.8*)
CO_2	44	5.71	5.8	4.5
$5H_2O$	90	11.69	12.2	11.9
$8CuO,CO_2,5H_2O$	770	100.00	100.0	101.2

*) Glührückstand, worin 65.5 Cu und 2.9 Na_2CO_3. Die zur Analyse verwandte Menge war für genügende Genauigkeit zu klein. GRÖGER.

γ) $6CuO,CO_2$. — 1. Das Filtrat von $2CuO,CO_2,H_2O$, welches durch $CuSO_4$ aus stark überschüssigem $Na_2CO_3,2NaHCO_3$ in sd. Lsg. gefällt ist, gibt bei sehr langem Kochen auf Zusatz von $CuSO_4$ einen schwarzen Nd. dieser Verb. Er wird durch sehr lange fortgesetztes Kochen mit der alkal. Fl., schnell beim Kochen mit W., zu CuO. — 2. Man kocht gepulverten natürlichen oder künstlichen Malachit einige Zeit mit Na_2CO_3-Lsg. FIELD (*J. Chem. Soc.* **14**, 70; *J. B.* **1860**, 194).

δ) $3CuO,CO_2,2H_2O$. — Die Lsg. von gefälltem $2CuO,CO_2,H_2O$ in wss. $(NH_4)_2CO_3$ scheidet beim Verdünnen mit viel W. ein blaues Salz aus, das bei 110° spangrün wird. FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **10**, (1844) 119).

ε) $5CuO,2CO_2,6H_2O$. — Das kristallinische Salz $Na_2CO_3,CuCO_3,3H_2O$ verliert, mit W. übergossen, CO und Na_2CO_3 und gibt 41.8 % dieser mattgrünen Verb. (ber. 41.94 %). STRUVE.

δ) bei 110°.	Berechnet von JÖRGENSEN.		FAVRE. Mittel.
3CuO	238.5	74.88	75.33
CO_2	44	13.81	
$2H_2O$	36	11.31	11.87
$3CuO,CO_2,2H_2O$	318.5	100.00	

ε)	Berechnet von JÖRGENSEN.		STRUVE.
5CuO	397.5	66.96	66.88
$2CO_2$	88	14.83	
$6H_2O$	108	18.21	18.41
$5CuO,2CO_2,6H_2O$	593.5	100.00	

Das Salz δ) scheint, bei 50° bis 60° getrocknet, noch 1 Mol. H_2O mehr zu enthalten. Gef. im Mittel 69.87 % CuO, 12.8 % CO_2 (ber. für $3CuO,CO_2,3H_2O$: 70.88 u. 13.08 %). FAVRE.

ζ) $2CuO,CO_2$. ζ¹) *Wasserfrei*. — Kommt nach THOMSON (*Outlines of Mineral., London* **1836**, 1, 601) als *Mysorin* vor, der 60.75 % CuO, 16.70 CO_2, 19.50 Fe_2O_3 und 2.10 SiO_2 enthält. Nach MALLET (*Dana's Syst. Miner.*, 3. Anhang; *Rammelsberg's Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., Ergänzungsbd. **1886**, 170) ist Mysorin identisch mit Malachit. Künstlich scheint diese Verb. nicht erhalten zu werden. Zwar soll nach COLIN u. TAILLEFER (*Ann. Chim. Phys.* **12**, (1819) 62) die wasserhaltige Verb. bei behutsamem Erhitzen für sich oder beim Kochen unter W. in die wasserfreie Verb. übergehen, die ein braunes Pulver

darstelle. Aber weder GAY-LUSSAC (*Ann. Chim. Phys.* **37**, (1828) 335), noch ROSE u. FIELD bestätigen diese Angabe. Nach ersterem wird die wasserhaltige Verb. bei kürzerem Kochen mit W. schwarz und verliert CO_2 teilweise, bei längerem Kochen völlig. So verhalten sich nach H. ROSE u. FIELD künstlicher und natürlicher gepulverter Malachit, während BRUNNER selbst bei fünftägigem Kochen CO_2 nicht völlig austreiben konnte. Nach FIELD wirkt sd. NaCl-Lsg. nicht. Ueber die Einw. von sd. Na_2CO_3-Lsg. s. γ).

ζ^2) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Auch als $OC(OCuOH)_2$ formuliert. — Findet sich als *Malachit*, der nach MEUNIER (*Méthodes de Synthèse en Minér.*, *Paris* **1891**, 38) neben Azurit durch Einw. von lufthaltigem Meerwasser auf Kupferglanz entstanden ist. Beimengung von Malachit zum Smithsonit (3.48 % CuO) färbt diesen schön grün. ARGALL (*Eng. Min. J.* **86**, (1908) 369). — Die *Patina*, der *Kupferrost* oder der *edle Grünspan* auf Cu und Bronzen ist diese Verb. Die Patina entsteht durch einen Schimmelpilz, der sich in konz., mit NH_3 neutralisierten $CuSO_4$-Lsgg. entwickelt und diese in $2CuO,CO_2,H_2O$ umwandelt, wenn das Sauerwerden des Kulturmediums (wie durch Cu oder Bronze) verhindert wird. DUBOIS (*Compt. rend.* **111**, 655; *J. B.* **1890**, 2350). Die Patina auf Bronzen enthält SnO_2 (vgl. Cu u. Sn) und sitzt auf einer Schicht von Cu_2O. BUCHNER (*Bayer. Ind.-Gewerbebl.* 22, 239; *C.-B.* **1890**, I, 1086). Ueber Patina vgl. a. R. WEBER (*Dingl.* **245**, (1882) 86); KÄMMERER (*Dingl.* **257**, (1885) 196; ferner *Dingl.* **254**, (1884) 353); RHOUSOPOULOS (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 1198). Beile aus Pfahlbauten sind patinisiert infolge Imprägnation mit Markasit. KALKOWSKY (*Abh. naturwiss. Ges. Isis* **1904**, 51; *Z. Kryst.* **42**, (1907) 666). — Das *Berggrün*, *Kupfergrün* oder *Mineralgrün* ist entweder gemahlener Malachit oder mehr oder weniger reines künstlich (z. B. nach 4)) dargestelltes $2CuO,CO_2,H_2O$. Vgl. SCHÜTZENBERGER (*Farbstoffe* **1**, (1868) 279); MIERZIŃSKI (*Erd-, Mineral- und Lackfarben, Weimar* **1881**, 28). — 1. Entsteht bei Berührung des Cu mit W. und Luft. — 2. Bildet sich aus feuchtem $Cu(OH)_2$ an der Luft, schneller (unter Volumenabnahme), wenn man $Cu(OH)_2$ in W. suspendiert und CO_2 einleitet. Frisch gefälltes und in W. suspendiertes $Cu(OH)_2$ geht unter Luftabschluß mit CO_2 keine Rk. ein. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 142). Bei Ggw. von $NaNO_3$ entsteht jedoch ζ^2). Man übergießt frisch gefälltes und gut gewaschenes CuO in hohen Cylindern mit viel k. gesättigter $NaNO_3$-Lsg. und leitet CO_2 ein, bis sich der Farbenton nicht mehr ändert (für 7 bis 8 g CuO 4 bis 5 Tage), schüttelt, falls gröbere CuO-Partikelchen vorhanden sind, durch ein feines Sieb aus Seidengaze, wäscht durch Dekantieren mit k. W. und trocknet in der Luftleere. KÜHLING (*Ber.* **34**, (1901) 2849). — 3. Gefälltes CuO wird mit der Lsg. des käuflichen $(NH_4)_2CO_3$ erwärmt. Die Fl. wird unter Entw. von NH_3 dunkelblau; ein anderer Teil des CuO verwandelt sich in ein grünes Pulver, das man tüchtig wäscht und über H_2SO_4 bis zur Gewichtskonstanz trocknet. TÜTTSCHEFF (*Z. Chem.* [2] **6**, (1870) 111). — 4. Fällt man in der Kälte die Lsg. eines Cuprisalzes durch K_2CO_3 oder Na_2CO_3, so entsteht anfangs unter Entw. von CO_2 ein grünblauer Nd., der allmählich beim Auswaschen oder Stehen — wodurch $2CuO,CO_2,2H_2O$ (vgl. auch unter diesem) erhalten wird, während sich $2CuO,CO_2,H_2O$ (aber mit einem etwas höheren Gehalt an W.) erst beim Trocknen im Wasserbade bildet, GRÖGER —, sogleich beim Erwärmen in das dichte und körnige grüne $2CuO,CO_2,H_2O$ übergeht. So erhält man die Verb. nach H. ROSE (*Pogg.* **84**, 466; *J. B.* **1851**, 305) aus k. verd. oder konz. Lsgg. von gleichen Mol. $CuSO_4$ und K_2CO_3 oder Na_2CO_3, auch aus $CuSO_4$ und K_2CO_3 zu gleichen Mol. in h. konz. Lsg. Letzteres Salz wird bei der Fällung nicht schwarz. Dagegen geben verd. oder konz. Lsgg. von gleichen Mol. $CuSO_4$ und Na_2CO_3 in der Hitze einen Nd., der sogleich schwarz wird und 11 % bis 12 % H_2SO_4 enthält. Auch das aus verd. h. Lsgg. von $CuSO_4$ und K_2CO_3 erhaltene Salz wird allmählich schwarz und enthält etwa 10 % H_2SO_4. Das aus $CuSO_4$ und überschüssigem $NaHCO_3$ kalt gefällte enthält (nur ausgepreßt) reichlich Alkali und bleibt blau. Das aus gleichen Mol. $CuSO_4$ und $NaHCO_3$ in der Kälte gebildete wird beim Auswaschen dicht und grün, enthält aber H_2SO_4. Durch Waschen mit h. W. wird das Salz lebhafter grün, so daß es als Farbe dienen kann. Man fällt eine $CuSO_4$-Lsg. durch die genau erforderliche oder überschüssige Alkalikarbonat-Lsg. und läßt den blauen Nd., der sich von diesem Salze jedenfalls nicht nur durch 1 Mol. H_2O unterscheidet, bei gewöhnlicher Temp. mit der alkal. reagierenden Fl. in Berührung. CHUARD (*Arch. phys. nat.* [3] **23**, 550; *J. B.* **1890**, 588). Enthält die Fl. wenig Cu, so läßt man sie von Ziegelsteinen ansaugen, die mit Na_2CO_3-Lsg. durchtränkt und teilweise getrocknet sind. CROWTHER (*Am. P.* 877912; *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 120). — 5. Man fällt K_2CO_3-Lsg. bei 100° mit einem großen Ueberschuß von $Cu(C_2H_3O_2)_2$. REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 264). — 6. Man

zers. zur Darst. von künstlichem Malachit ein lösliches Cuprisalz mit Na_2CO_3 oder mit $NaHCO_3$ oder $CuCl_2$ durch $CaCO_3$ bei 150° bis 225° im geschlossenen Rohr. SÉNARMONT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, 154; *J. B.* **1851**, 367). Auch BECQUEREL (*Compt. rend.* **44**, (1857) 939) will hohen Druck anwenden und unter Umständen elektrochemische Wrkg. zu Hilfe nehmen. Man bringt in ein 1 cm weites Glasrohr 1 g $CuCl_2,2H_2O$, bedeckt 1 cm hoch mit fein gepulvertem Kaolin, gibt 2 g gepulvertes $Na_2CO_3,10H_2O$ zu, schmilzt zu und erhitzt mehrere Stunden auf 75° bis 85°. In der Nähe des $CuCl_2$ bildet sich Malachit, wo überschüssiges Na_2CO_3 vorhanden ist, Azurit. MILLOSEVICH (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 732; *C.-B.* **1907**, I, 582). — 7. Legt man ein Stück porösen Kalksteins in $Cu(NO_3)_2$-Lsg. von 12° bis 15° Bé., und bringt es, nachdem es sich mit basischem Cuprinitrat bedeckt hat, in eine $NaHCO_3$-Lsg. von 5° bis 6° Bé., so bilden sich in einigen Tagen Malachitkristalle. BECQUEREL (*Compt. rend.* **34**, 573; *J. B.* **1858**, 8). — 8. Man löst frisch gefälltes Cuprikarbonat in $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. und stellt eine damit vollständig gefüllt gehaltene Flasche 8 Tage in ein Wasserbad. In dem Maße als sich $(NH_4)_2CO_3$ verflüchtigt, bedecken sich die Flaschenwandungen mit einer kristallinischen Kruste, auf der allmählich sehr schöne Malachitkristalle erscheinen. DE SCHULTEN (*Compt. rend.* **110**, (1890) 202). Man trägt den kalt gefällten Nd. in eine h. verd. Lsg. von Na_2CO_3 oder $NaHCO_3$ ein. STRUVE (*Verh. Russ. miner. Ges.* **1850/51**, 100; *Ann.* **80**, (1851) 253; *J. B.* **1851**, 367). — 9. Man elektrolysiert zwischen Cu-Elektroden die $1^1/_2$ %ige wss. Lsg. von 80 T. NaCl und 20 T. Na_2CO_3 mit $D_{qdm} = 0.5$ A. und 2 V. unter Erhaltung der schwachen Alkalität des Elektrolyten und Zuführen von W. und CO_2. C. LUCKOW (*D. R.-P.* 91707 (1894); *Z. Elektrochem.* **3**, (1897) 485). Man elektrolysiert (vgl. a. S. 749) Na_2SO_4-Lsg. mit Cu als Anode und fällt durch $NaHCO_3$, NaOH und Na_2CO_3 zu gleichen Teilen mit oder ohne Einleiten von CO_2. E. GÜNTHER (*Dissert.*), Ref. VON KÜGELGEN (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 239). Die Cu-Anoden umgeben die Kathode. CAMPAGNE (*Houille Blanche* **4**, (1905) 73; *Science Abstr.* [B] **8**, (1905) 367). Bei der Darst. im Großen wird die Kathode mit einem Gewebe umhüllt. KROUPA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, (1905) 611, 627). — 10. Zur Umwandlung der gefällten amorphen Verb. in Kristalle erhitzt man mit NH_4NO_3 oder NH_4Cl, Harnstoff und W. im geschlossenen Rohr auf 140°. BOURGEOIS (*Compt. rend.* **103**, 1088; *J. B.* **1886**, 2248).

Smaragdgrüne bis grasgrüne monokline Kristalle, nach WIELER (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 1014) von wabenartiger Struktur, oder spangrünes Pulver, das nach SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **16**, (1888) 53; *Bull. soc. chim.* [2] **50**, (1888) 218) durch starken Druck zu einer glasglänzenden M. wird. Nach 2) hellgrünes, feinkörniges, amorphes Pulver. KÜHLING. *Malachit:* Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.8809 : 1 : 0.4012; β = 118°10′. v. LANG. Nach der c-Achse prismatische Kombination von m{110}, a{100}, b{010}, c{001}, x{$\bar{1}$01}, ω{$\bar{4}$03}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *75°40′; (100) : (001) = *61°50′; ($\bar{4}$03) : ($\bar{1}$00) = *81°17′. Zwillinge nach a. Vollkommen spaltbar nach c, deutlich nach b. Als Mineral selten in Kristallen; meist radialfaserige Aggregate mit kugeliger und nieriger Oberfläche. D. 3.927 bzw. 3.923 (Malachit), 3.695 (künstlich). H. SCHRÖDER (*Jahrb. Miner.* **1874**, 711). Das Berggrün bleibt bei der Temp. der fl. Luft ungeändert. HEIDUSCHKA (*Arch. Pharm.* **244**, (1906) 569). Die EMK des Nd. gegen Cu nimmt allmählich ab. ZENGELIS (*Z. physik. Chem.* **12**, (1893) 313). — Malachit fängt bei 220° an sich langsam zu zers.; enthält bei 300° noch 1.12 % H_2O. Das gefällte Salz verändert sich nicht bei 150°, verliert bei 200° CO_2 völlig und das W. bis auf 3.45 %, enthält bei 300° noch 0.63 % H_2O. H. ROSE. Wird beim Erhitzen braunschwarz. KÜHLING. — Unl. in W.; l. in Ammoniumsalzen. Setzt man bei 15° die Auflösungsgeschwindigkeit des Kalkspats = 1, so ist die des Malachits in HCl und HNO_3 0.231. SPRING (*Bull. soc. chim.* [3] **3**, (1890) 176). Unl.

in fl. NH_3. GORE (*Proc. Roy. Soc.* 21, (1873) 140); E. C. FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 827). L. in Ammoniumcitrat unter B. des über H_2SO_4 kristallisierenden Doppelsalzes $(NH_4)_4Cu(C_6H_5O_7)_2,H_2O$. LANDRIN (*Compt. rend.* 86, (1878) 1336). Ll. in Rohrzuckerlösung; die grüne Lsg. wird nicht durch Alkalikarbonat, wohl aber durch NH_4SH und Blutlaugensalz gefällt. PESCHIER (*J. Pharm.* 3, 510; *Repert.* 6, (1820) 85). Unl. in Pyridin. J. SCHRÖDER (*Rkk. von Metallsalzen in Pyridin, Dissert. Giessen* **1901**, 20); A. NAUMANN (*Ber.* **37**, (1904) 4610). L. in den wss. Lsgg. der Alkalisalze von Eiweißspaltungsprodukten zu Verbb. mit 8% Cu und 2.4% Na. KALLE & Co. (*D. R.-P.* 171938 (1901)). — Malachit wird durch NaOH oberflächlich hellblaugrau, bei Ggw. von naszierendem H zu einer weniger dichten braunschwarzen M., die z. T. Cuproverbindung ist. Viel intensiver verändert sich ein durch Fällung erhaltenes Gemenge von $CuCO_3$ und $Cu(OH)_2$. HASSACK (*Dingl.* 257, 248; *J. B.* **1885**, 2078). Das feuchte Salz reagiert etwas mit Alkalichloriden. TOMMASI (*Compt. rend.* 92, (1881) 453). Der Nd. wird durch Methylhydrosulfid schnell in ein gelbes Pulver verwandelt. PHILLIPS (*Z. anorg. Chem.* 6, (1894) 251). — Durch SO_2 und H_2SO_4 der Atmosphäre oder durch faulende organische Stoffe wird die Patina in lösliche Salze umgewandelt, die durch Regen fortgeführt werden, so daß schwarze Flecke entstehen. LOOCK (*Z. öff. Chem.* **14**, 226; *C.-B.* **1908**, II, 550). — In W. suspendierter faseriger Malachit wird bei der Elektrolyse durch den an der Kathode auftretenden H reduziert. BECQUEREL (*Compt. rend.* **63**, (1866) 5).

Bei 100°	Berechnet von JÖRGENSEN.		TÜTTSCHEFF. 3)	WEBER. a)	b)	c)	d)	e)
2CuO	159	71.95	70.24	71.27	70.90	70.61	71.08	71.64
CO_2	44	19.91	19.02	18.83	19.46	18.48	18.51	18.81
H_2O	18	8.14		9.90	9.64	10.91	10.41	9.55
$2CuO,CO_2,H_2O$	221	100.00		100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	BRUNNER 4). Mittel.	BERZELIUS. 4)	SÉNARMONT. 6)	STRUVE.	HAEGE. Malachit.
2CuO	70.91	71.70	71.75	70.23	71.98
CO_2		19.73	19.35	19.14	19.65
H_2O	8.91	8.57	7.85	10.63	8.32
$2CuO,CO_2,H_2O$		100.00	98.95	100.00	99.95

	Berechnet.	KÜHLING. Gefunden nach 2).	
Cu	57.55	57.69	
CO_2	19.89	19.93	20.19
H	0.904	0.96	

	KROUPA. 9)
Cu	54.97
CO_2	19.50
$O + H_2O$	25.23

Das von BRUNNER (*Inst.* **1844**, 215) analysierte Salz war durch Fällen mit k. Lsg. von Na_2CO_3 und Erwärmen des Nd. mit W., jedoch nicht bis zum Kochen dargestellt. — WEBER's (bei H. ROSE) Salze waren in der Kälte mit Na_2CO_3 (a) konz., b) verd.) oder KOH (c) konz., d) verd.) oder in h. konz. Lsg. (e) mit K_2CO_3 erhalten. — STRUVE gibt die Formel $6CuO,3CO_2,4H_2O$. Nach ihm verliert das Salz bei 100° 1 Mol. H_2O. — KROUPA's Prod. enthielt noch 0.30% unl. Rückstand. [Es hat nach der Analyse einen Gehalt von etwa 1½ Mol. H_2O. PETERS]. — Das Prod. nach 2) enthielt nur minimale Spuren $NaNO_3$. KÜHLING. — HAEGE analysierte Malachit, D. 4.072, von Grube Reinhold Forster, Eiserfeld, Siegen. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 2. Suppl., **1895**, 94). Malachit von Turin enthält nach KLAPROTH 11.5% H_2O. TÜTTSCHEFF. Malachit ist zuweilen jodhaltig. AUTENRIETH (*Z. physiol. Chem.* 22, (1897) 508; *Chem. Ztg.* **23**, (1899) 626); OCHSENIUS (*Chem. Ztg.* 23, (1899) 669). Andere Analysen bei RAMMELSBERG (*Handb.* **1875**, II, 246); NORDENSKIÖLD (*Acta soc. sc. fenn.* 4, 607); J. L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 20, (1855) 249).

ζ^3) *Mit* 1½ *Mol.* H_2O. — Auch als $2Cu(OH)_2,2CuCO_3,H_2O$ aufgefaßt. — Man fällt die Lsg. von $CuSO_4$ durch die von Na_2CO_3. Gef. 55.25% Cu, 19.99% CO_2, 10.8% H_2O. RUBÉNOVITCH (*Compt. rend.* **129**, (1899) 337).

ζ^4) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — 1. Der blaue Nd., den Lsgg. von K_2CO_3 und Na_2CO_3 in k. Cuprisalzlösungen hervorbringen, wird mit W. von unter 10° gewaschen, gepreßt und bei 20° bis 30° getrocknet. BRUNNER. Schon nach

Colin u. Taillefer (*Ann. Chim. Phys.* 12, (1819) 62) beruht die Umwandlung dieses Nd. in Salz ζ^2) nur auf Verlust von W. Nach H. Rose ist die Veränderung darin zu suchen, daß das blaue Salz Alkali enthält. Vgl. ζ^2). Ist bei der Fällung $CuSO_4$ im Ueberschuß, so hält sich der blaue flockige Nd. unbestimmt lange Zeit unverändert in der sauren Fl.; vgl. ζ^2). Chuard. — 2. Die Fl., aus der sich kristallinisches Salz $CuCO_3,2NH_3$, vgl. S. 997, abgeschieden hat, setzt an der Luft eine bläulichgrüne Kristallkruste dieses Salzes ab. Favre. — 3. Man fällt 110 ccm n.Na_2CO_3-Lsg. mit 100 ccm n.$CuSO_4$-Lsg., filtriert sofort, wäscht mit k. W., saugt ab und läßt naß 24 Stdn. im bedeckten Gefäß stehen. Gröger (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 129). — 4. Man fällt 200 ccm n. Na_2CO_3-Lsg. mit 100 ccm n. $CuSO_4$-Lsg. und läßt 13 Tage in der Mutterlauge stehen. Gröger. — 5. Man fällt n. $NaHCO_3$-Lsg. durch $CuSO_4$-Lsg. und läßt die Ndd. in der Mutterlauge lange stehen; Ggw. von überschüssigem $NaHCO_3$ beschleunigt die unter Verlust von CO_2 erfolgende Umwandlung. Gröger. — Malachitgrün, nach 3) körnig, nach 4) kugelig kristallinische Aggregate. Gröger.

Bei 20° bis 30°.	Berechnet von Jörgensen.		Brunner 1). Mittel.	Favre 2). Mittel.
2CuO	159	66.53	65.37	66.37
CO_2	44	18.41	16.99	
$2H_2O$	36	15.06		14.96
$2CuO,CO_2,2H_2O$	239	100.00		

	Gröger. nach 3)	4)	5)
Cu	55.57	55.51	54.95
CO_2	18.89	19.06	19.79
H_2O	10.49	10.26	10.97
Glührückstand	70.04	70.33	69.15

Nach Favre hat die nach 1) dargestellte Verb. nach dem Trocknen an der Luft, dann bei 50° bis 60° noch 3 Mol. H_2O (gef. 62.48 CuO; ber. 61.87), bei 110° getrocknet noch 2 Mol. H_2O. Hier muß jedenfalls ein Irrtum obwalten. Jörgensen. Bleibt der nach 3) gefällte Nd. nicht feucht, sondern in der Mutterlauge stehen, so gibt er ein hellgrünes, feinkörniges, wasserreicheres Prod. (gef. 54.62 Cu; 19.18 CO_2, 11.23 H_2O, 69.01 Glührückstand). Die Ndd. enthalten noch etwas Na_2CO_3. Gröger.

η) $8CuO,5CO_2,7H_2O$. — Man fällt 110 ccm n. $NaHCO_3$-Lsg. mit 100 ccm n. $CuSO_4$-Lsg. und trocknet den flockigen grünlichblauen Nd. über H_2SO_4 5 Wochen. — Verliert im Wasserbade noch W. und wenig CO_2, so daß $CuO : CO_2 : H_2O = 1 : 0.611 : 0.639$ wird. Gröger.

	Gröger.
Glührückstand	65.65 [1])
CO_2	22.41
H_2O	12.42
	100.48

[1]) Darin 50.71 Cu, 1.16 Na_2O, 0.42 SO_3. Gröger.

ϑ) $3CuO,2CO_2,H_2O$. — Findet sich als *Azurit* oder *Kupferlasur*. Hat sich in der Natur aus Malachit oder ähnlichen Karbonaten nach Analogie der künstlichen Darst. (s. unten) gebildet. Wibel u. Tüngel (*Ber.* 4, (1871) 138). Zur B. ist die Ggw. von CO_2 und eines Ueberschusses an Karbonat erforderlich; sie wird begünstigt durch das Vorkommen von viel Thon im Kalkstein, der eine allmähliche Rk. der Cu-Salze bewirkt. Millosevich (*Atti dei Linc.* [5] 15, (1906) II, 732; 17, (1908) I, 82; *C.-B.* 1907, I, 582; 1908, I, 1083). Vgl. a. Malachit. Ueber Kupferlasur aus Laven des Vesuvs vgl. Scacchi (*Spettatore di Vesuvio et dei Campi Flegrei* 1887) bei Meunier (*Méth. de synthèse en minér.*, *Paris* 1891, 15). In Kupferlasur und Malachit umgewandeltes Holz aus einem Sandstein in Argentinien, vgl. Sandberger (*Jahrb. Miner.* 1886, I, 179). — *Bleu verditre* wird nach einem geheim gehaltenen Verf. dargestellt. Phillips (*Ann. Chim. Phys.* 7, (1818) 44; mit Analyse). Auch die Chinesen erzeugen einen Farbstoff dieser Zus. in etwa 0.1 mm langen und 0.05 mm breiten Kristallen. Fouqué u. M. Lévy (*Synthèse des min. et des roches*, *Paris* 1882, 215). — 1. Durch mehrjährige Einw. von $CuSO_4$-Lsg. auf isländischen Doppelspat bei gewöhnlichem Druck und gewöhnlicher Temp. als kristallinische Kruste. Michel (*Bull. soc. franç. minér.* 13, 139; *C.-B.* 1890, II, 714). Bei zehnjährigem Stehen von Portlandcementstücken mit verd. etwas saurer $CuSO_4$-Lsg. in einem verschlossenen Gefäß entstehen blaue Kriställchen. Millosevich. — 2. Man zersetzt in der Kälte $2CuO,N_2O_5$ durch Kreide und $NaHCO_3$. Becquerel (*Compt. rend.* 63, (1866) 1). — 3. Man schließt Kristalle von $Cu(NO_3)_2$ mit überschüssigen Kreidestücken, einem kleinen

Quecksilbermanometer und W. in eine etwas weite starke Glasröhre ein. Bei 3 bis 4 Atm. Druck des frei werdenden CO_2 überzieht sich die Kreide bei gewöhnlicher Temp. zuerst mit $3Cu(OH)_2,Cu(NO_3)_2$, das dann allmählich in kristallinische Warzen von Azurit übergeht. $CaCO_3$ läßt sich nicht durch K_2CO_3 ersetzen. DEBRAY (*Compt. rend.* **49**, 218; *J. B.* **1859**, 215). — 4. Beim Erhitzen von $CuSO_4$-Lsg. mit Marmor auf 200° im geschlossenen Rohr entsteht erst ein grünes Karbonat als Ueberzug; aus ihm bei monatelangem Stehen an vielen Stellen ein intensiv blaues Karbonat, während gleichzeitig das W. in dem Rohre vollständig verschwindet und zahlreiche Gipskristalle sich abscheiden. Ausbeute gering, Trennung schwierig. WIBEL u. TÜNGEL. Zersetzt man $CuCl_2$-Lsg. durch Kalkstücke bei 125° unter Druck, so erhält man einige Warzen von Azurit in überwiegendem Malachit (vgl. S. 993). BECQUEREL (*Compt. rend.* **44**, (1857) 939). — 5. Bei der Darst. von $2CuO,CO_2,H_2O$ nach 6) (S. 993) bildet sich Azurit da, wo überschüssiges Na_2CO_3 vorhanden ist; seine Menge vermehrt sich bei mehrtägigem Stehen in der Kälte. MILLOSEVICH. — 6. Entsteht an Kollodium- oder Papierscheidewänden, die $Cu(NO_3)_2$-Lsg. von der Lsg. von K_2CO_3 oder $KHCO_3$ trennen. BECQUEREL (*Compt. rend.* **80**, 585; *J. B.* **1875**, 103). — Lasurblaue, diamant- bis glasglänzende, durchsichtige bis halb durchscheinende monokline Tafeln oder kurze Prismen mit Doppelbrechung. *Azurit*: Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.8501 : 1 : 1.7611; β = 92°24′. Vielfach ausgebildete, oft sehr flächenreiche Kristalle; häufigste Formen: c{001}, m{110}, a{100}, ζ{102}, s{111}, f{011}, σ{101}. (110) : ($1\bar{1}0$) = 80°41′; (110) : (001) = 88°10′; (001) : ($\bar{1}11$) = 52°28′; (111) : ($1\bar{1}1$) = 61°49′; (102) : (001) = 26°51½′; (011) : ($0\bar{1}1$) = 82°41′. Ziemlich vollkommen spaltbar nach f, deutlich nach a, unvollkommen nach m. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 216). Ueber Pseudomorphosen vgl. DÖLL (*Verh. geol. Reichsanst.* **1899**, 88; *C.-B.* **1901**, II, 1364). D. 3.770. H. SCHRÖDER (*Jahrb. Miner.* **1874**, 712). Härte 3.5 bis 4.25. Gibt bei 200° weder CO_2 noch H_2O ab; wird erst bei 300° zu (etwas wasserhaltigem) CuO. Verändert sich in W. von 80° nicht; beim Kochen verliert es allmählich CO_2 und wird zu braunschwarzem $Cu(OH)_2$. H. ROSE. L. in einer h. konz. Lsg. von $NaHCO_3$. Die Fl. liefert bei längerem Kochen einen grünen Nd. von $2CuO,CO_2,H_2O$. FIELD. Geht durch Austausch von CO_2 gegen H_2O in Malachit über. MILLOSEVICH.

	Berechnet von RAMMELSBERG.	PHILLIPS.
CuO	69.21	69.68
CO_2	25.57	25.46
H_2O	5.22	5.46
$3CuO,2CO_2,H_2O$	100.00	100.00

PHILLIPS (*J. Roy. Inst.* **4**, 276) analysierte Azurit von Chessy; J. L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **20**, (1855) 250) solchen von Phoenixville. Diese Analysen auch bei RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl. **2**, (1875) 245). Andere: KLAPROTH (*Beitr.* **4**, 31); VAUQUELIN (*Ann. du Mus.* **20**, 1); CHURCH (*J. Chem. Soc.* [2] **7**, 24; *J. B.* **1869**, 1247).

b) *Saure Cuprikarbonate.* — α) $2CuO,CO_2,H_2O$ löst sich etwas in CO_2-haltigem Wasser. 30720 T. der Fl. enthalten 1 T. CuO. Fe und $K_4Fe(CN)_6$ geben die gewöhnlichen Rkk. JAHN (*Ann.* **28**, (1838) 111). — Die unter 4 bis 6 Atm. Druck bereitete grünliche kohlensaure Lsg. der basischen Salze enthält in 4690 T. 1 T. normales Salz und gibt beim Kochen amorphes basisches Salz. Der von kohlensaurem W. nicht gelöste Anteil des basischen Salzes bleibt als kristallinisches Pulver (Malachit) zurück. R. WAGNER (*Z. anal. Chem.* **6**, 167; *J. B.* **1867**, 136).

β) $Cu(HCO_3)_2$. — Dieses Komplexanion der Lsgg. von CuO oder $CuCO_3$ in $KHCO_3$-Lsg. kann als Bikarbonat oder als Kupferkohlensäure betrachtet werden. Dissoziationskonstante 5×10^{-3}. R. LUTHER u. KRSNJAVI (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 172).

c) *Cuprihydrazinkarbonat.* $Cu(NH_2.NHCO_2)_2$. — Läßt sich nicht isolieren. Beim Eingießen von $Cu(OH)_2$-Suspension in konz. Lsg. von Hydrazinkarbonsäure entsteht vorübergehend intensive Violettfärbung. CALLEGARI (*Gazz. chim. ital.* **36**, II, 63; *C.-B.* **1906**, II, 1119).

d) *Kupferkarbonat-Ammoniak.* α) *Cuprokarbonat-Ammoniak.* — Ist in der farblosen und in der blau gefärbten Absorptionsflüssigkeit der HEMPEL'schen Gaspipette vorhanden. Die blaue Lsg. gibt beim Einfallen in verd. H_2SO_4 Kupfer. F. FOERSTER u. BLANKENBERG (*Ber.* **39**, (1906) 4435).

β) *Cuprikarbonat-Ammoniake.* β[1]) $CuCO_3,2NH_3$. — 1. Man löst Cu-Feile bei Luftzutritt oder CuO oder $Cu(OH)_2$ oder $2CuO,CO_2,H_2O$ in der Lsg. von $(NH_4)HCO_3$ oder $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3$. Vgl. unten. 100 T. $(NH_4)HCO_3$, in 1440 T. W. gelöst, nehmen in 24 Stdn. von trocknem CuO 2.38 T., von $Cu(OH)_2$ 17.03 T. auf. BISCHOF (*Schw.* **64**, (1832) 72). — 2. Man behandelt 50 ccm kaltgesättigte Lsg. von Ammoniumkarbonat des Handels mit 10 ccm wss. NH_3, D. 0.9, sättigt mit (etwa 6 g) $Cu(OH)_2,CuCO_3$ (KAHLBAUM'sches Präparat mit 56.2 % Cu und 18.8 % CO_2; ber. 57.5 % und 19.9 %), filtriert, setzt unter Schütteln langsam 95 % ig. A. zu, preßt die feinen Kristalle zwischen Fließpapier und trocknet über KOH. D. W. HORN (*Am. Chem. J.* **39**, (1908) 215). — 3. Man verdunstet die mit Luft geschüttelte Lsg. von CuC_2O_4 (s. dieses, S. 1006) in dem gleichen Vol. von alkoh. NH_3. CAZENEUVE. — Die Lsg. ist etwas blasser lasurblau als die des CuO in wss. NH_3. Sie entwickelt beim Erhitzen $(NH_4)_2CO_3$, kommt auf einmal in lebhaftes Aufwallen und setzt das Cu fast vollständig in schmutzig blaugrünen Rinden ab, die NH_3 enthalten. BUCHOLZ (*Beitr.* **1**, 92). Sie setzt zuerst schmutziggrünes Cuprikarbonat, dann braunes CuO ab. BISCHOF. Bei langsamem Verdunsten der Lsg. erhält man eine grüne Rinde. BUCHOLZ. — Die konz., mit $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3$ gesättigte Lsg. gibt auf Zusatz von 2 Vol. A. nach zwölf Stunden große, bis 5 cm lange, dunkelblaue, durchscheinend purpurblaue Nadeln, die mit A. zu waschen und schnell an der Luft zu trocknen sind. Auch beim Digerieren von $2CuO,CO_2,H_2O$ mit der Lsg. von $(NH_4)_4H_2(CO_3)_3$ in A. erhält man diese Kristalle. Unl. in A. und Ae. W. zers. unter Abscheidung von $2CuO,CO_2,2H_2O$. Bei schnellem Erhitzen in CO_2 verglimmt das Salz lebhaft, unter Sublimation von etwas $(NH_4)_2CO_3$, und hinterläßt metallisches Kupfer. FAVRE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **10**, (1844) 116). — Die Verb. nimmt beim Behandeln mit fl. NH_3 nichts mehr auf. D. W. HORN. — Aus der Lsg. fällt sd. KOH-Lsg. schwarzes CuO. H. ROSE. Die Lsg. löst Cellulose zu einer haltbareren Fl. als es die mit $CuO,4NH_3$ bereitete ist. BRONNERT, FREMERY u. URBAN (*D. R.-P.* 119230 (1900)). Die Lsg. wird zur Herst. künstlicher Seide benutzt. DREAPER (*Franz. P.* 373088 (1906); *Chem. Ztg.* **31**, (1907) Rep. 449).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		FAVRE. (Mittel).
CuO	79.5	50.48	50.43
CO_2	44	27.94	
2N	28	17.77	18.20
6H	6	3.81	3.97
$CuCO_3,2NH_3$	157.5	100.00	

	Berechnet.	HORN. Gefunden.	
Cu	40.42	40.27	40.39
NH_3	21.64	21.26	21.47

β[2]) $CuO,5CO_2,4NH_3$. — Man übergießt frisch gefälltes Cuprikarbonat mit einer Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ (dem gewöhnlichen, mit NH_3 neutralisierten). MAUMENÉ (*Compt. rend.* **95**, (1882) 225).

C. *Kupferacetate.* *Uebersicht:* 1. Cuproacetat, S. 997. — 2. Cupriacetate. a) Basische (Spezialübersicht im Text), S. 998. — b) Normales. α) Wasserfrei, S. 1000. — β) Wasserhaltig, S. 1001. — c) Saures, S. 1003. — 3. Cupriacetat-Ammoniake. a) Mit 2 Mol. NH_3, S. 1003. — b) Mit 4 Mol. NH_3, S. 1004. — c) Mit höherem NH_3-Gehalt, S. 1004. — 4. Ammonium-Cupriacetate. a) $(NH_4)C_2H_3O_2,2Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$, S. 1004. — b) $4(NH_4)C_2H_3O_2,Cu(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$, S. 1005.

1. *Cuproacetat.* $CuC_2H_3O_2$. — Vom Uebersetzer der SPIELMANN'schen Institutionen und von LASSONE bei der trocknen Dest. des Grünspans zuerst bemerkt; von PROUST und A. VOGEL für $Cu(C_2H_3O_2)_2$ gehalten, von GEHLEN als $CuC_2H_3O_2$ erwiesen. — Findet sich nach BERZELIUS häufig im gemeinen Grünspan. — 1. Sublimiert gegen das Ende der Dest. von $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$, LASSONE (*Mém. de l'acad. des scienc.* **1773**, 60; *Crell. chem. J.* **4**, 103), bei etwa 230° in kleinen Mengen, ANGEL u. HARCOURT (*J. Chem. Soc.* **81**, (1902) 1398), und bei der Dest. von $CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,6H_2O$. BERZELIUS (*Pogg.* **2**, (1824) 233). Vgl. a. $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ (S. 1001). — 2. $(NH_2OH)H_2SO_4$ wird in eine h. Mischung von ammoniakalischem $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und stark

überschüssigem $(NH_4)C_2H_3O_2$ getröpfelt. Man macht nach eingetretener Entfärbung durch Essigsäure stark sauer, wäscht das in einigen Augenblicken fallende $CuC_2H_3O_2$ mit Essigsäure und trocknet. Bei weniger $(NH_4)C_2H_3O_2$ fällt auch Cu_2O. Die Luft muß abgeschlossen werden. PÉCHARD (*Compt. rend.* **136**, (1903) 505). — Weiße, zarte, lockere Flocken nach 1), LASSONE; schöne durchsichtige Blätter, wenn das Erhitzen in H erfolgte, ANGEL u. HARCOURT; weiße feine Nadeln nach 2). PÉCHARD. Schmeckt schrumpfend und ätzend und rötet Lackmus. LASSONE. Verändert sich nicht an feuchter Luft, BERZELIUS; ziemlich beständig, wenn es frei von Essigsäure ist; bei Ggw. von Spuren davon wird es an der Luft grün, ANGEL u. HARCOURT; wird an der Luft feucht und grün, GEHLEN (*Schw.* **4**, (1812) 23), geht schnell in grünes basisches Cuprisalz über. PÉCHARD. Kann in H oder CO umsublimiert werden; starkes Erhitzen scheidet Cu ab. ANGEL u. HARCOURT. W. zersetzt — teilweise, PÉCHARD — in gelbes CuOH und in $Cu(C_2H_3O_2)_2$, welches sich bei Luftzutritt allmählich bildet und löst, BERZELIUS; W. färbt gelb unter B. von Cu_2O und CuOH. ANGEL u. HARCOURT. L. teilweise in A. unter Zurücklassen von gelbem CuOH. LASSONE. Berechnet 51.78; gefunden 52.15 und 51.75 % Cu. ANGEL u. HARCOURT.

2. *Cupriacetate.* a) *Basisch.* — *Uebersicht*: α) $47CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,12H_2O$, S. 998. — β) $4CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$, S. 998. — γ) $3CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$, S. 998. — δ) $2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$, S. 998. — ε) $CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,6H_2O$, S. 999. — ζ) $CuO,2Cu(C_2H_3O_2)_2,6H_2O$, S. 1000.

α) $47CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,12H_2O$ (?). — Fällt beim Erhitzen der wss. Lsg. von $CuO,2Cu(C_2H_3O_2)_2,6H_2O$ in leberbraunen, gegen das Ende des Auswaschens leicht durchs Filter gehenden, sich sehr wenig in W. lösenden, nach dem Trocknen schwarzen, stark abfärbenden Flocken nieder. Bleibt bei längerem Kochen von $CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,6H_2O$, vgl. ε), und von $2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,1^1/_2H_2O$, vgl. δ²), (von dem etwas beigemengt bleibt) mit W. ungelöst zurück. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter schwachem Verzischen und Umhersprühen. BERZELIUS.

Bei 65° getrocknet.	Berechnet von GMELIN.	BERZELIUS.
CuO	92.35	92.00
$C_4H_6O_3$	2.45	2.45
H_2O	5.20	5.55
$47CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,12H_2O$	100.00	100.00

β) $4CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$. — Entsteht aus dem braunen $4CuO,H_2O$ in $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. in mehreren Monaten nicht. SABATIER (*Compt. rend.* **125**, (1897) 104).

γ) $3CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$. — Entsteht in verd. neutraler $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. leicht durch $Cu(OH)_2$. SABATIER.

δ) $2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$. — Ist im grünen gemeinen Grünspan enthalten. BERZELIUS. — Von PHILLIPS (*Ann. Phil.* **20**, (1822) 161; *N. Tr.* **8**, 1, 214; *Schw.* **36**, (1822) 356) als $3CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$ betrachtet.

δ¹) *Wasserfrei.* — Beim Erhitzen von $2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$ auf 160°. ROUX (*Rev. scient.* **24**, 5; *Ann.* **60**, (1846) 316).

δ²) *Mit* $1^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Man läßt gemeinen Grünspan in k. W. aufschwellen, seiht den Brei durch weitlöchrige Leinwand, welche die Unreinigkeiten des Grünspans zurückhält, aber die kleinen Kristalle von δ²) hindurchläßt, bringt das Durchgelaufene auf feineres Zeug (Cambric) und wäscht die hierauf bleibenden schön hellblauen glänzenden Kristallschuppen nach dem Auspressen mit k. W., dann auf dem Papierfilter mit Alkohol. BERZELIUS. — 2. Man vermischt die sd. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ mit wss. NH_3 bis zum Verschwinden des entstandenen Nd. und hält sie dann längere Zeit bei 60°. BERZELIUS. — 3. Man sättigt die Säure des $Cu(C_2H_3O_2)_2$ nicht völlig durch NH_3 und wäscht die grüne, nicht kristallinische Gallerte

erst mit W. aus, wobei sie blau wird, dann mit A., damit sie sich nicht schwärzt. BERZELIUS. — 4. Man fügt zur sd. konz. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ vorsichtig nicht überschüssiges wss. NH_3. Es entsteht ein schwerer körniger, schmutziggraugrüner Nd., der aus sehr kleinen würfligen Körnern besteht. BERZELIUS. — 5. Bei der Digestion von $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. mit $Cu(OH)_2$ bildet sich ebenfalls δ^2), jedoch als ein schön hellgrünes, schweres Pulver. PROUST (*Ann. Chim.* **32**, (1800) 26; *Crell. Ann.* **1800**, 1, 49; *J. Phys.* **61**, (1805) 110; *Gehl.* **6**, (1805) 580); BERZELIUS.

Das Salz hat bei diesen verschiedenen Bereitungsweisen, so verschieden auch sein Aussehen ist, dieselbe Zusammensetzung. Verliert kein W. bei 100°. Verbrennt beim Erhitzen mit einer kleinen Verpuffung. BERZELIUS. Geschmacklos. Liefert bei der trocknen Dest. viel W. und wenig Essigsäure; Cu wird zum Teil reduziert. Nicht durch CO_2 zersetzbar. Selbst sd. W. hat nicht die geringste Wrkg. PROUST. Durch größere Mengen W. in einigen Tagen völlig in $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und in braunes CuO — in Salz $47CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,12H_2O$, BERZELIUS — zersetzt. PHILLIPS.

Bei 100° getrocknet.	Berechnet von GMELIN.	BERZELIUS.	PROUST.
CuO	65.04	64.36	63
$C_4H_6O_3$	27.64	27.60	37
H_2O	7.32	8.04	
$2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,1\frac{1}{2}H_2O$	100.00	100.00	100

δ^3) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Man kocht die wss. oder alkoh. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$. — Blaues, aus mkr. Nadeln bestehendes Pulver. Verliert das W. bei 160°. Enthält 9% H_2O. ROUX.

ε) $CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,6H_2O$ bzw. $Cu(OH)_2,Cu(C_2H_3O_2)_2,5H_2O$ bzw. $Cu(C_2H_3O_2)OH,2\frac{1}{2}H_2O$. — *Blauer Grünspan.* — 1. Im Großen aus Cu und w. Essigsäure unter Luftzutritt. Ueber die Wrkg. von Essigsäure auf Cu vgl. a. S. 669. Man ließ in Montpellier Weintrester, indem man sie locker in mit Stroh bedeckten Fässern aufhäufte, in Essiggärung übergehen, schichtete sie nach deren Beendigung mit auf 40° erhitzten rechtwinkligen Kupferplatten (die, wenn man sich ihrer zum ersten Male bediente, zuvor mittels eines Lappens mit der Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ befeuchtet und getrocknet wurden) in irdenen, mit Stroh bedeckten Töpfen, nahm die Platten nach 3 Wochen heraus, stellte sie zum Trocknen senkrecht auf, tauchte sie innerhalb 6 bis 8 Wochen 6 bis 8 mal in W. und ließ sie wieder trocknen, wobei die Grünspandecke immer mehr anschwillt, worauf man diese abkratzte und die Platten wieder mit frischen sauren Weintrestern schichtete, und so weiter behandelte, bis sie zerfressen waren. CHAPTAL (*Scher. J.* 2, (1799) 102). — Kupferplatten werden mit den in Essiggärung übergegangenen Trestern so lange in 60 cm hohe Haufen geschichtet, bis sich (nach 3 bis 4 Wochen) oberflächlich haarförmige weiße Nadeln zu bilden beginnen, dann kurze Zeit in laues W. getaucht und in einem gelinde erwärmten, mit Wasserdampf erfüllten Raume senkrecht aufgestellt, bis sich eine dicke sammetweiche Haut gebildet hat, die mit einem kupfernen Messer abgekratzt wird. SCHNITZER (*Dingl.* **159**, (1861) 179). — 2. Man bedeckt Kupferplatten mit einem wss. Brei von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und setzt zwei Monate feuchter Luft aus. BERZELIUS. — Blaue, zarte, lockere, seidenglänzende Kristallschuppen und Nadeln, die ein schönblaues Pulver liefern, PHILLIPS, BERZELIUS, oder hellgrünlichblaue, glanzlose, harte Masse. Die Kristalle verlieren bei 60° 23.45% W. und verwandeln sich in ein schön grünes Gemenge von $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ und $2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,1\frac{1}{2}H_2O$. BERZELIUS. — Wird mit wenig k. W. zu einem Brei, der aus kleinen blauen Kristallschuppen und einer blauen Lsg. besteht. Bei wiederholtem Ausziehen des Breis mit k. W. fließt eine Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $CuO,2Cu(C_2H_3O_2)_2$ ab und hinterbleibt $2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$, welches sich endlich unter immer dunkler werdenden Färbung in braunes $47CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$ und sich lösendes $Cu(C_2H_3O_2)_2$ zersetzt. BERZELIUS. Zerfällt durch viel W. in $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$. PHILLIPS. L. in wss. NH_3, H_2SO_4 und verd. Essigsäure. — *Verwendung* zur Darst. von

Schweinfurter Grün und anderen Farben für Färberei und Zeugdruck, als Oel- und Wasserfarbe, in der Pharmazie, zur Bereitung des Glühwachses bei der Feuervergoldung. Durch Zusammenschmelzen mit gleichen Teilen KNO_3 und $KAl(SO_4)_2$ und Zusatz von Kampher erhält man den zur Bereitung von Augenwasser dienenden Kupferalaun (Lapis divinus, Lapis ophthalmicus St. Ives) (MUSPRATT's *Handb. techn. Chem.*, 4. Aufl. 2, (1899) 1918).

	Berechnet von GMELIN.	BERZELIUS. Kristallisiert.	Französischer	PHILLIPS. englischer in Kristallen	Grünspan zusammengedrückt.
2CuO	43.24	43.34	43.5	43.25	44.25
$C_4H_6O_3$	27.57	27.45	29.3	28.30	29.62
$6H_2O$	29.19	29.21	25.2	28.45	25.51
Verunreinigung			2.0		0.62
$CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,6H_2O$	100.00	100.00	100.0	100.00	100.00

ζ) $CuO,2Cu(C_2H_3O_2)_2,6H_2O$. — 1. Man behandelt $CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,6H_2O$ mit k. W. und läßt das Filtrat freiwillig verdunsten. Die Verb. blüht dann am Gefäßrande in blauen Effloreszenzen aus. BERZELIUS. — 2. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in sd. konz. wss. Lsg. wird so lange mit kleinen Mengen wss. NH_3 versetzt als sich der Nd. noch löst. Man bringt den beim Abkühlen entstehenden Brei auf Seihzeug, preßt ab und wäscht mit A. Die abgelaufene Fl. gibt beim Versetzen mit A. noch mehr dieser Verb. BERZELIUS. — 3. Zur Darst. reiner Kristalle schm. man $CuSO_4,5H_2O$ und $Na_2CO_3,10H_2O$ in ihrem Kristallwasser, zieht mit W. aus, löst das $CuCO_3$ in h. Essigsäure und kühlt langsam ab. GUTENSOHN (*D. R.-P.* 107518 (1898); *Engl. P.* 20050 (1898)). — Bläuliche, feine Kristallschuppen oder bläuliches Pulver. Verliert bei 60° an der Luft 9.5 % bis 10.3 % W., d. h. 3 Mol., und wird grünlicher. Die wss. Lsg. setzt beim Kochen oder in starker Verdünnung schon bei 20° bis 30° die Verb. $47CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$ ab, während $Cu(C_2H_3O_2)_2$ gelöst bleibt. BERZELIUS.

	Berechnet von GMELIN.	BERZELIUS.
3CuO	43.48	43.19
$2C_4H_6O_3$	36.96	36.80
$6H_2O$	19.56	20.01
$CuO,2Cu(C_2H_3O_2)_2,6H_2O$	100.00	100.00

Der *grüne Grünspan* ist ein Gemenge von $CuO,2Cu(C_2H_3O_2)_2$ mit weniger $CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$ und enthält, außer Verunreinigungen, öfter $CuC_2H_3O_2$; in letzterem Falle hinterläßt er beim Lösen in Essigsäure einen roten Rückstand von Cu_2O (oder Cu, GMELIN). Die grünste Sorte enthält 49.86 % CuO, 36.66 % $C_4H_6O_3$, 13.48 % H_2O und Verunreinigungen. BERZELIUS. Enthält 60 % CuO. Besteht aus 43 % der Verb. $2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$ und 57 % der Verb. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ oder aus 43 % $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und einem Hydrat mit 27 % CuO und 30 % H_2O. PROUST. Enthält 30.1 % $Cu(C_2H_3O_2)_2$, 33.5 % CuO, 36.4 % H_2O und etwas Essigsäure. DESTOUCHES (*Bull. Pharm.* 2, 119). — Wurde in Grenoble bereitet durch häufigeres Besprengen von Kupferplatten mit Essig in einem warmen Raum; in Schweden durch Schichten von Kupferplatten mit Flannelllappen, die mit Essig getränkt sind, bis zur anfangenden B. von Grünspan und darauffolgendem Stehen an der Luft unter häufigerem Befeuchten mit W. Ueber die Darst. von grünem und blauem Grünspan vgl. a. JONAS (*Br. Arch.* [2] **35**, 142; *J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 192). — Verliert bei 60° etwa 10.25 % H_2O. Schwillt in k. W. auf und liefert unter Zurücklassen von $2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$ und der Verunreinigungen ein blaues Filtrat, das $CuO,2Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2$ enthält. Wird beim Kochen mit sehr wenig W. nicht schwarz, wohl aber mit mehr, mit zunehmender Wassermenge bei immer niedrigerer Temp. BERZELIUS. Verhält sich gegen Säuren wie der blaue Grünspan und wird wie dieser verwendet.

b) *Normales.* $Cu(C_2H_3O_2)_2$. α) *Wasserfrei.* — $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ verliert sein Kristallwasser vollständig bei 100° langsam, bei 105° schneller; es bleibt dabei grün, wird aber allmählich zers. Die Angabe von ROUX, daß es zwischen 100° und 140° oder in der Luftleere über konz. H_2SO_4 9.6 % W. verliere, und die von GERHARDT (*J. Pharm.* [2] 9, (1845) 50), daß es bei 140° in reines $Cu(C_2H_3O_2)_2$ übergehe, ist ungenau. Es verliert in der Luftleere über H_2SO_4 kein Wasser. FOERSTER (*Ber.* 25, (1892) 3419). — D. 1.930. SCHRÖDER (*Ber.* **14**, (1881) 1607). L. in W.

vollständig. GERHARDT. — Lösungswärme 1210 cal. BERTHELOT (*Compt. rend.* 77, 24; *C.-B.* 1873, 603).

β) Wasserhaltig. — In grünen Kristallen mit 1 Mol. H_2O oder in blauen mit 5 Mol. H_2O.

β¹) Mit 1 Mol. H_2O. — *Kristallisierter, destillierter, gereinigter Grünspan, Verdet, Cristaux de Venus.* — Bildungswärme aus $^1/_2CuO,H_2O$: + 4.4 Kal. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] 5, (1895) 148). — 1. Man löst CuO in verd. Essigsäure, engt die Fl. stark ein und stellt die saure Lsg., die nach GERHARDT stets überschüssige Essigsäure enthalten muß, längere Zeit an einen kühlen Ort. GEHLEN (*Schw.* 4, (1812) 23). Man verwendet Cu, welches durch komprimierten O oxydiert ist. A. SCHMIDT (*D. R.-P.* 94497 (1896)). 1000 ccm n.-Essigsäure lösen beim Schütteln mit CuO bei 25° 0.1677 g-At. Kupfer. A. JAEGER (*Dissert. Breslau*; *Z. anorg. Chem.* 27, (1901) 32). — 2. Man löst gewöhnlichen Grünspan in 10 %ig. h. Essigsäure und verfährt wie vorher. Ist die $D.^{15}$ der Lsg. unter 1.100, so erhält man nur diese Verb., bei höherer auch β²). ASTRE (*J. Pharm. Chim.* [5] 28, (1893) 542). — 3. Man fällt die Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ oder $Ca(C_2H_3O_2)_2$ durch $CuSO_4$-Lsg., filtriert und verfährt wie vorher. Sd. Lsg. von $NaC_2H_3O_2$ fällt Cuprisalze fast vollständig. MEINEKE (*Z. angew. Chem.* 1888, 219).

Dunkelblaugrüne durchscheinende Prismen. BROOKE (*Ann. Phil.* 6, (1815) 39). Monoklin; a : b : c = 1.5320 : 1 : 0.8108. β = 116°26'. Beobachtete Formen: o{111}, ω{$\bar{1}$11}, p{110}, r{20$\bar{1}$}, a{100}, c{001}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *107°49'; (001) : (20$\bar{1}$) = *60°50', (110) : (20$\bar{1}$) = *70°34'; (110) : (001) = 74°48'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 57°30'; (111) : ($\bar{1}$11) = 44°23'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 77°50'. Prismatisch nach der c-Achse. Zwillinge nach c und r. SCHABUS. RAMMELSBERG (*Hdb.* II, (1882) 89). Vgl. BERNHARDI (*Schw.* 4, (1812) 23). — Pulver spangrün. D. 1.914, GEHLEN; 1.882. SCHRÖDER. Verwittert oberflächlich. — Gibt beim Erhitzen auf 115° eine Fl., überwiegend Essigsäure mit W. und einer Spur Aceton, bei 150° bis 160° Cu, bei 230° CO_2 und CO (4 : 1) und ein erst kristallinisches, dann körniges Sublimat von $CuC_2H_3O_2$; es bleibt ein rötlichbrauner Rückstand von Cu, Cu_2O, CuO und einem $C_{11}H_4O_4$ sich nähernden Prod. ANGEL u. HARCOURT (*J. Chem. Soc.* 81, (1902) 1385). Schmilzt bei der Entwässerung — über diese vgl. a. Verb. α) — nicht. TILDEN (*J. Chem. Soc.* 45, (1884) 266). Bei der trocknen Dest. — vgl. a. S. 620 — verknistert es, bräunt sich, ohne zu schmelzen, und liefert CO_2 und brennbares Gas, W., Essigsäure und Aceton; gegen Ende sublimiert $CuC_2H_3O_2$; zurückbleiben 0.32 bis 0.36 T. eines Gemenges aus Cu und Kohle. GMELIN. Auf 6 Vol. CO_2 werden 5 Vol. CO entwickelt, GEHLEN; auf 4 Vol. CO_2 1 Vol. gasförmige Kohlenwasserstoffe. A. VOGEL. Man erhält 47 % Destillat, 36 % Rückstand und nur 1/1280 T. weißes Sublimat, das zuletzt durch eine Fl. (Aceton? GMELIN) fortgespült wird und das Destillat mit Cu verunreinigt. LASSONE. Das W. entweicht besonders im Anfange der Dest., CH_3CO_2H in der Mitte, Aceton gegen Ende. GEBR. DEROSNE (*Ann. Chim.* 63, (1807) 267). Das aus diesen drei Flüssigkeiten gemischte Destillat beträgt 50 % bis 51 % der Kristalle. GEHLEN. Dieselben fangen bei 110° an, saure Dämpfe zu entwickeln und liefern bis 140° 9.8 % ziemlich starken Essig, so daß sie nicht 1 Mol. Kristallwasser, sondern eine gewisse Menge verd. CH_3CO_2H enthalten; der Rückstand von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ bewahrt die Kristallform des ursprünglichen Salzes und ist vollkommen in W. löslich. GERHARDT. Die bei Mittelwärme in der Luftleere über konz. H_2SO_4 getrockneten Kristalle verlieren in der Retorte bei 100° nichts mehr, entwickeln aber zwischen 110° und 140° 9.6 % schwach saures W., dann nichts mehr bis zu 240°, von welcher Temp. an bis zu 260° 36 % Eisessig, der durch Rektifikation 32 % reine CH_3CO_2H liefert, übergehen; bei 270° erheben sich weiße Nebel, die sich zu weißen Flocken von $CuC_2H_3O_2$ verdichten; hierauf entwickelt sich ein Gemenge von CO_2 und brennbarem Gas; bei 330° ist die Zers. beendigt; der rötliche Rückstand besteht größtenteils aus metallischem Kupfer. ROUX. [Kein Aceton? GMELIN]. — An der Luft verbrennt der kristallisierte Grünspan mit grüner Flamme. A. VOGEL; BERZELIUS. — Die Kristalle werden unter konz. H_2SO_4 durch Entwässerung weiß, aber, nach dem Abwischen mit Papier, an der Luft wieder blau. A. VOGEL. — L. in 13.4 T. k. W., GEHLEN, und in 5 T. sd. Wasser. WENZEL. Lösungswärme (400 Mol. W. von 18°): 160 cal., J. THOMSEN (*Ber.* 6, (1873) 710); 400 cal. BERTHELOT. Eine 16.5 %ige Lsg. sd. bei 101.1°. GRIFFITHS

(*J. Sci.* **1824**, 90; *Pogg.* **2**, (1824) 227). Das Verhältnis der bei der Gefrierpunktserniedrigung gefundene Mole zu dem für nicht dissoziierte Substanz berechneten ist bei 0.254 g-Mol. in 1 kg W. 1.63; bei 0.126 : 1.77; bei 0.063 : 1.87; Dissoziationsgrad: 0.32, 0.30, 0.44. Calame (*Ueber die Dissoziation mehrwertiger Salze, Dissert., Leipzig* **1898**; *Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 407). — Der elektrische Leitungswiderstand nimmt beim Stehen und mit der Verdünnung der Lsg. zu. Foussereau (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1161; *Ann. Chim. Phys.* [6] **12**, (1887) 562).

Molekulare Leitfähigkeit bei 14.1° nach Van't Hoff (*Proc. Roy. Soc.* **57**, (1894) 135):

V	μ	α	k
4.06	19.8	0.1418	0.0058
$\times 2$	26.9	0.1927	0.0057
$\times 2^2$	37.1	0.2658	0.0059
$\times 2^3$	48.1	0.3446	0.0057
$\times 2^4$	60.7	0.4348	0.0052
$\times 2^5$	74.7	0.5351	0.0047
$\times 2^6$	90	0.6447	0.0045
$\times 2^7$	101.3	0.7257	0.0037

V: Anzahl Liter, in der 1 g-Mol. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ gelöst ist. μ: mol. Leitfähigkeit.

$$\alpha = \mu : \mu_\infty \ (\mu_\infty : 139.6). \quad k = \frac{a^2}{(1-\alpha)\ V}.$$

Dilutionskoeffizient 1.70 bei einem Verhältnis der Verdünnungen 1 : 7.25, 1.81 bei 1 : 6.27, 1.92 bei 1 : 5.25. Arrhenius (*Rech. sur la conduct. galvan. des électrolytes, Stockholm* **1884**; *J. B.* **1885**, 264). Elektromotorische Verdünnungskonstante 2.3 Millivolt. J. Moser (*Monatsh.* **8**, (1887) 193). Die Leitfähigkeit bei 22° beträgt, auf einen Zylinder von 1 qmm Querschnitt und 1 cm Höhe reduziert, nach G. Jäger (*Monatsh.* **8**, (1887) 722; *Ber. Wien. Akad.* [II] **96**, (1887) 317):

	1/20	1/40	1/80	1/160 g Valenz $Cu(C_2H_3O_2)_2$
absolut	1572	981	606	358
relativ (= absolut durch Lösungszahl)	31 440	39 240	48 480	57 280

— Beim Verdunsten der verd. Lsg. an der Luft entsteht unl. oder swl. basisches Salz. Chuard u. Porchet (*Compt. rend.* **140**, (1905) 1354). Die Lsg. zers. sich langsam bei 65°, ziemlich schnell bei 85°, indem CuO fällt; bei großem Ueberschuß an Acetat fällt bei 100° ein grünes Pulver von $(CuOH)_2CO_3$. Reynolds (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 264). Die Lsg. entwickelt beim Kochen Essigsäure und setzt braunes CuO ab, Gay-Lussac (*Ann. Chim. Phys.* **37**, (1828) 335); zuerst ein blaues Pulver von $2CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2$. Roux. 5 %ige Lsg. wird durch 70- bis 100-stündiges Erhitzen unter Abscheidung von kristallisiertem Cu_2O zersetzt. Das entwickelte CO_2 enthält 2 % bis 5 % Wasserstoff. Riban (*Compt. rend.* **93**, 1140; *J. B.* **1881**, 669). Erhitzen mit 2½ T. W. auf 200° scheidet kristallisiertes Cu_2O ab unter B. von Glykolsäure und etwas CO_2. Cazeneuve (*Compt. rend.* **89**, 525; *J. B.* **1879**, 602). Höchstens 1 %ige Lsgg. geben bei Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade unter den Zersetzungsprodukten Acetylen. Tommasi (*Bull. soc. chim.* [2] **38**, (1882) 257). — Die Lsg. löst $PbSO_4$. Dibbits (*Bull. soc. chim.* [2] **20**, (1873) 258; *Dingl.* **210**, (1873) 475). Ueber das Verhalten einer mit SO_2 versetzten wss. Lsg. siehe Cuprosulfit, S. 728 (Nr. 46) und 732 (Nr. 10); über die Reduktion der Lsg. durch Fe vgl. S. 759, durch Zucker: S. 770. — Etwas l. in fl. NH_3. E. C. Franklin u. Kraus (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 827). L. in 14 T. sd. Alkohol. Wenzel. Die alkoh. Lsg. verhält sich beim Kochen wie die wss. Roux. Unl. in Aether. Unverdorben (*Pogg.* **11**, (1827) 53). Viel langsamer l. in zuckerhaltigem W. als in reinem. Holger (*Z. Physik Math.* **3**, 401).

	Berechnet von Gmelin.	Phillips.	Ure.	Gehlen.	Berzelius.	Proust.
CuO	40	39.2	39.6	40.15	39.29	39
$C_4H_6O_3$	51	49.2	52.0	59.85	60.71	61
H_2O	9	11.6	8.4			
$Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$	100	100.0	100.0	100.00	100.00	100

β^2) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Vgl. auch oben. — 1. Aus der bei 60° gesättigten Lsg. von $Cu(C_2H_3O_6)_2$ in essigsaurem W. an einem kühlen Orte. WÖHLER (*Pogg.* **37**, (1836) 166). D.[15] der Lsg. muß 1.150 sein, sonst entsteht auch Verb. β^1). ASTRE. — 2. Bildet sich auch, wenn man feuchten Grünspan niedriger Temp. aussetzt. ASTRE. — Blaue, große, durchsichtige Säulen. Rhombisch; a : b : c = 0.6310 : 1 : 0.5785. Beobachtete Formen p{110}, q{011}, r{101}, c{001}. (110):(1$\bar{1}$0) = *64°30'; (011):(0$\bar{1}$1) = 60°6'; (101):($\bar{1}$0$\bar{1}$) = 85°2'; (110):(011) = *74°30'. G. ROSE. RAMMELSBERG (*Hdb.* II, (**1882**) 89). — Die Kristalle werden bei 30° bis 35° undurchsichtig, grün und feucht, und zerfallen bei schwachem Druck in kleine Kristalle des gewöhnlichen Salzes, wobei sich 26.48 % W. ausscheiden, die sich zwischen Papier auspressen lassen. Unter w. W. ist diese Umwandlung besonders auffallend. Gef. 33.11 % H_2O. WÖHLER.

c) *Saures.* $Cu(C_2H_3O_2)_2,2CH_3CO_2H,H_2O$. — Man löst $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ in Eisessig und kühlt ab. Die Mutterlauge ist fast farblos. — Dunkelgrüne, glänzende, körnige Kristalle. VILLIERS (*Compt. rend.* **85**, (1877) 1236).

Wasserfrei.		VILLIERS.
CuO	30.50	30.72
$C_4H_6O_3$	69.50	69.92
$Cu(C_2H_3O_2)_2,2CH_3CO_2H$	100.00	100.64

3. *Cupriacetat-Ammoniake.* — Sind Salze komplexer Basen. Bei 1 Mol. $(NH_4)C_2H_3O_2$ in 8 l braucht man etwas weniger als 4 Mol. NH_3 auf 1 Mol. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ zum Wiederauflösen des Nd. Die Wärmeentwicklung ist bei Zusatz von x Mol. NH_3 auf 1 Mol. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ bei 13°: 4 Mol. 18.65, 5 Mol. 20.05, 6 Mol. 20.60, 7 Mol. 21.0, 8 Mol. 21.30, 10 Mol. 21.75, 12 Mol. 22.10 Kal. BOUZAT (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1218; *Ann. Chim. Phys.* [7] **29**, (1903) 312). — In ammoniakalischer $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. löst sich Baumwolle nicht — während die ammoniakalischen Lsgg. der basischen Acetate sehr leicht auf Cellulose wirken, SCHIFF —, sondern schwillt nur auf; nach Zusatz von NaOH lösen sich bis 4 %, von vorher gequollener Baumwolle 6 % bis 8 %. BOUCQUEY (*Franz. P.* 376065 (1907); *Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 345). 1 T. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und 2 T. NH_3, D. 0.96, dienen zum Schwarz- bis Braunfärben von Messing. BUCHNER (*Chem. Drogist*; *Bayer. Ind. Gewerbebl.* **24**, 543; *C.-B.* **1893**, I, 183).

a) $Cu(C_2H_3O_2)_2,2NH_3$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man löst $Cu(C_2H_3O_2)_2$ unter Zusatz von alkoh. NH_3 in 93 %ig. A., destilliert den überschüssigen A. ab, kristallisiert ev. aus starkem A. um und trocknet über H_2SO_4 in der Luftleere. Dampft man die wss. mit überschüssigem NH_3 versetzte Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ auf dem Wasserbade ein, so erhält man eine Abscheidung von sehr fein verteiltem CuO. Auch Eindunsten der stark konz. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in wss. NH_3 an der Luft gibt das Salz. FOERSTER (*Ber.* **25**, (1892) 3416). Man läßt alkoh. [im Original ist vergessen „mit NH_3 versetzte"] Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ an der Luft verdunsten. TH. W. RICHARDS u. OENSLAGER (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 305). — 2. Man dampft die Lsg. von $4(NH_4)C_2H_3O_2,Cu(C_2H_3O_2)_2$ in überschüssiger konz. Lsg. von $(NH_4)C_2H_3O_2$ ein. FOERSTER. — 3. Beste Methode: Man sättigt 150 ccm 95 %ig. A. mit trocknem NH_3, wobei man durch Kühlung auf Zimmertemperatur hält, fügt 20 g feingepulvertes grünes $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ zu, leitet noch 10 Min. ohne Kühlung NH_3 ein, filtriert, läßt an der Luft 15 Stunden stehen, wobei sich auf der übersättigten Lsg. nur wenige Kristalle abscheiden, filtriert schnell, schüttelt, trocknet unter einer Presse zwischen Fließpapier und bewahrt im Exsikkator über KOH auf. D. W. HORN (*Am. Chem. J.* **39**, (1908) 206). — Violette kurze Prismen oder schiefe Oktaeder. Zerfällt an feuchter Luft zu einem hellblauen Pulver unter Abgabe von NH_3 (vgl. a. Salz γ)). Gibt beim Erhitzen auf 100° das NH_3 langsam und stetig ab, ohne Kennzeichen für die Existenz einer Verb. mit 1 Mol. NH_3. FOERSTER.

				FOERSTER.			RICHARDS u. OENSLAGER.			HORN.	
			nach	1)	2)						
Cu	63.6	29.50	29.56	29.47	29.69	29.47	29.41	29.32			
$(C_2H_3O_2)_2$	118	54.73	54.60								
$2NH_3$	34	15.77	15.50	15.20					15.68	15.86	15.82
$Cu(C_2H_3O_2)_2,2NH_3$	215.6	100.00	99.66								

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Ist wohl ein Gemenge der Verbb. ohne und mit 2½ Mol. H_2O. Foerster. — 1. Man löst $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in wss. NH_3 und dampft gelinde ab. Coulon (*Ann. Chim.* **96**, (1815) 327); Schiff (*Ann.* **123**, (1862) 43). — 2. Man setzt $CuSO_4,2NH_3$ mit $Ba(C_2H_3O_2)_2$ um. Schiff. — Blaue, dünne, lange Nadeln, durch Umkristallisieren aus A. schiefe rhombische Oktaeder. Schiff. Kristallographische Einzelheiten gibt Friedel bei Schiff. Riecht nach Essigsäure. Coulon. Verwittert an — warmer, Coulon — Luft. Wird bei mittlerer Temp., schneller bei 40° bis 50° oder über H_2SO_4 unter Verlust von W. zu einem hellblauen Pulver, ohne daß NH_3 fortgeht; in feuchter Luft wird wieder W. aufgenommen. Wird in Atmosphäre von NH_3 dunkler und feucht; an der Luft entweicht wieder NH_3. Swl. in W.; es bildet sich eine flockige M., in der Kälte ohne, bei höherer Temp. mit sehr wenig Entw. von NH_3, wobei $(NH_4)C_2H_3O_2$ und CuO entsteht. Schiff.

	Berechnet.		Schiff. Gefunden.	
Cu	64	25.4	25.30	25.36
H_2O	36	14.3	14.44	14.33

γ) *Mit* 2½ *Mol.* H_2O. — 1. Beim allmählichen Verdunsten der verd. wss. ammoniakalischen Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ aus der Mutterlauge. Foerster. — 2. Man verdampft wss. ammoniakalische Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$. Th. Richards u. Oenslager. — Blaue feine oder breite Nadeln, Foerster; fedrige Kristalle. Th. W. Richards u. Oenslager. Verliert in der Luftleere über H_2SO_4 das W. unter Violettfärbung, auch durch Umkristallisieren aus starkem oder mäßig verd. Alkohol. L. in ganz wenig W. tiefblau und klar. Zerfließt über W. nach längerer Zeit. Diese Lsgg. gestehen durch Verdünnung zu einer hellblauen Gallerte, die sich allmählich in ein feines Pulver von basischem Acetat verwandelt. Die beim Stehen über wss. NH_3 sich bildende konz. Lsg. gibt beim Eindampfen, auch die in überschüssigem wss. oder alkoh. NH_3 beim Eindunsten über KOH in einer Atmosphäre von NH_3 keine NH_3-reichere Verb. Foerster. Vgl. Verb. b).

	Berechnet von Foerster; Richards u. Oenslager.	Foerster. Gefunden. 1)	2)	3)	Richards u. Oenslager.
Cu	24.40	24.37	24.10	24.52	24.23
NH_3	13.08				13.02
H_2O	17.27	17.35		16.32	

1) u. 2) lufttrocken, 3) etwas verwittert. Foerster.

b) $Cu(C_2H_3O_2)_2,4NH_3$. — Man leitet trocknes NH_3 über $Cu(C_2H_3O_2)_2,2NH_3$. Trocknes $Cu(C_2H_3O_2)_2$ absorbiert NH_3 unter starker Wärmeentwicklung, ballt sich aber zusammen. $Cu(C_2H_3O_2)_2,2NH_3$ nimmt statt 15.8% 12.80% NH_3 auf, so daß auch die Atmosphäre von NH_3 die Dissoziation dieser Verb. bei gewöhnlichem Druck und Temp. nicht hindert. Foerster. In 24 Stdn. werden 9.17, in 45 Stdn. 12.65, in 75 Stdn. 13.93, in 144 Stdn. 14.26% NH_3 aufgenommen. D. W. Horn. — 2. Man kondensiert NH_3 auf $Cu(C_2H_3O_2)_2,2NH_3$ und läßt auf Zimmertemperatur sich erwärmen. Entsteht auch bei weiterer Einw. von NH_3-Gas auf $Cu(C_2H_3O_2)_2,2NH_3$. D. W. Horn. — Die blaue Verb. verliert bei mehrstündigem Ueberleiten von trockener Luft das NH_3 völlig unter Violettfärbung. Wird zers. durch W. und Alkohol. Foerster

	Berechnet.	D. W. Horn. Gefunden.	
Cu	25.45	25.50	
NH_3	27.31	27.27	27.36

c) *Verbindung mit höherem NH_3-Gehalt.* — Die Umwandlungspunkt-Methode zeigt die Existenz einer solchen Verb., deren Dissoziation bei —22° 1 Atm. Dampfdruck entwickelt. Ihre Formel konnte nicht festgestellt werden. D. W. Horn.

4. *Ammoniumcupriacetate.* a) $(NH_4)C_2H_3O_2,2Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$. — Man leitet NH_3 in die Mischung von 4 g $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$, 6 g Eisessig und

20 ccm A., bis die grüne Farbe gerade blau wird und läßt die h. gewordene Fl., in der sich das $Cu(C_2H_3O_2)_2$ schnell löst, einige Stunden stehen. — Bläulichgrüne kleine Kristalle. Luftbeständig. L. in W. ohne Zers. TH. W. RICHARDS u. OENSLAGER (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 304).

	Berechnet.	RICHARDS u. OENSLAGER. Gefunden.
NH_4	3.94	3.88
Cu	27.75	27.80
$C_2H_3O_2$	64.38	64.67

Die Zahlen für NH_4 und Cu sind die Mittel aus je 3 Bestimmungen.

b) $4(NH_4)C_2H_3O_2,Cu(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$. — $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ löst sich in konz. Lsg. von $(NH_4)C_2H_3O_2$ viel leichter als in W. Dampft man die Lsg., die stark essigsauer gehalten werden muß, ein, so kristallisiert $(NH_4)C_2H_3O_2$ mit aus, welches nicht zu trennen ist. Beim Eindampfen ohne Zusatz von CH_3CO_2H entweicht diese teilweise und wird NH_3 gebunden, so daß $Cu(C_2H_3O_2)_2,2NH_3$ entsteht. — Die blaue Verb. ist nur in stark überschüssiger konz. Lsg. von $(NH_4)C_2H_3O_2$ beständig. FOERSTER.

D. *Kupferoxalate.* — Oxalsäure zers. Phosphate und Arsenate des Cu, nicht die Sulfide. SLATER (*Chem. Gaz.* **1856**, 130; *J. prakt. Chem.* **68**, (1856) 250).

1. *Cuprooxalat.* $Cu_2C_2O_4$. — Wird aus der HCl-Lsg. von CuCl durch $H_2C_2O_4$ als weißer, beim Stehen blaugrün werdender Nd. gefällt. H. ROSE Auch $K_2C_2O_4$ fällt es als weißes Pulver, ll. in wss. NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$, nicht völlig l. in den Lsgg. von NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl und Ammoniumsuccinat. WITTSTEIN (*Repert.* **57**, 38).

2. *Cuprioxalate.* CuC_2O_4. — Läßt sich wasserfrei nicht erhalten. Ueber die B. aus Cu vgl. S. 669. — a) *Mit ½ Mol.* H_2O. — 1. Man fällt eine Lsg. von $CuFl_2$ in HFl-haltigem W. durch Oxalsäure. Gef. 39.40% Cu. PATERNÒ u. ALVISI (*Atti dei Linc.* [5] **7**, (1898) I, 327; II, 15; *Gazz. chim. ital.* **28**, (1898) II, 18, 23). — 2. Man läßt das Salz mit 1 Mol. H_2O (a) vier Monate über H_2SO_4 stehen, oder (b) trocknet bei 80° bis 90°. Gef. nach (a) 39.39, nach (b) 39.62, ber. 39.50% Cu. SEUBERT u. RAUTER (*Ber.* **25**, (1892) 2821). — 3. Man trocknet CuC_2O_4,H_2O scharf. Gef. 50% CuO. F. C. VOGEL (*Schw.* **2**, (1811) 435; **7**, (1813) 1). — 4. Der lufttrockene Nd. hat diese Zus. J. LÖWE (*J. prakt. Chem.* **79**, (1860) 425).

		LÖWE.
CuO	49.50	49.85
C_2O_3	44.88	44.75
H_2O	5.61	5.29
$CuC_2O_4,½H_2O$	99.99	99.89

b) *Mit 1 Mol.* H_2O. — 1. Man fällt Cuprisalz-Lsgg. durch Oxalsäure. Aus $CuSO_4$-Lsg. fällt nur die Hälfte des Cu, THOMSON (*Phil. Trans.* **1808**, 63); fällt das Cu völlig, A. VOGEL (*J. prakt. Chem.* **6**, (1835) 342); nur aus sd. kalt gesättigter neutraler oder mit wenig HNO_3 versetzter Lsg., BORNEMANN (*Chem. Ztg.* **23**, (1899) 565), aus h. nicht zu verd. (mindestens 0.0128 g CuO) Cuprisalz-Lsg. selbst bei 10 ccm HNO_3 auf 0.2 g CuO in 60 ccm Lsg. bei großem Ueberschuß an Oxalsäure, bei Ggw. von sehr wenig Cu besser durch kristallisierte als durch gelöste Oxalsäure. CH. A. PETERS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **10**, (1900) 359; *Z. anorg. Chem.* **26**, (1901) 111). — 2. Aus Cuprisalz-Lsgg. durch nicht überschüssige normale Alkalioxalate. Nach SEUBERT u. RAUTER fällt man $CuSO_4$-Lsg. mit der äquivalenten Menge $Na_2C_2O_4$, löst in NH_3 und gießt in verd. Essigsäure. Der lufttrockene Nd. enthält weniger als 1 Mol. H_2O. SEUBERT u. RAUTER. — 3. Die Ndd. nach 1) oder 2) werden bei 100° getrocknet. HAUSMANN u. LÖWENTHAL (*Ann.* **89**, (1854) 108). — 4. Man versetzt die

konz. Lsg. von $3(NH_4)_2O,Al_2O_3,6C_2O_3,5H_2O$ oder $3(NH_4)_2O,Cr_2O_3,6C_2O_3,6H_2O$ mit der äquimol. Lsg. von $CuCl_2$. Aus der Mutterlauge scheidet sich bei weiterem Einengen NH_4Cl und $CuCl_2,2H_2O$, aus der weiteren $(NH_4)_2O,Al_2O_3 4C_2O_3$ bzw. $(NH_4)_2O, Cr_2O_3,4C_2O_3$ ev. gemengt mit wenig NH_4Cl ab. PLATSCH (*Dissert. Basel* 1898, 5). ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 8). — Hellgrünblaues, A. VOGEL, hellblaues, auch u. Mk. amorphes, unfühlbares Pulver, SEUBERT u. RAUTER. Verliert bei 80° bis 90° 1/2 Mol., bei 95° bis 105° 3/4 Mol. W., den Rest nicht ohne Zers., SEUBERT u. RAUTER; geht bei 110° in $6CuC_2O_4,H_2O$ über, wird bei 160° noch nicht wasserfrei. BORNEMANN. Verliert bei scharfem Trocknen 1/2 Mol. H_2O. A. VOGEL. Verliert bei 100° das W. nicht völlig, erst in stärkerer Hitze, wobei CO_2 entwickelt wird und Cu zurückbleibt. DULONG (*Mém. de l'Instit.* 1813/15, CXCIX; *Schw.* 17, (1816) 229). Läßt sich durch behutsames Erhitzen völlig entwässern. DÖBEREINER (*Schw.* 16, (1816) 107; 23, (1818) 66). Wird schon bei schwacher Hitze zers. und hinterläßt Cu in glänzenden, hämmerbaren, mehrere Millimeter dicken Blättchen. PELOUZE (*Ann. Chim. Phys.* 49, (1832) 112). Ein Gemenge des trocknen Salzes mit K verpufft beim Erhitzen heftig, ohne daß sich C im Rohre absetzt. SERULLAS (*J. Pharm.* 12, (1832) 575). — Unl. in Wasser. A. VOGEL. HNO_3 löst und zers. auch in der Wärme nicht, DUJARDIN (*J. prakt. Chem.* 15, (1838) 309), SEUBERT u. RAUTER; durch mäßige Mengen von verd. HNO_3 kaum angegriffen, STORER (*Dict. Chem. Solubilities*, 463). Bleibt in H_2SO_4 blau. A. VOGEL. L. in HCl, SEUBERT u. RAUTER; in w. konz. HCl mit gelber Farbe. A. VOGEL. Fast unl. in sd. Lsg. von $H_2C_2O_4$, A. VOGEL; die Lsg. wird durch Kochen mit $Ba(OH)_2$ zers. RUOSS (*Z. anal. Chem.* 37, (1898) 426). — L. in wss. NH_3 mit blauer Farbe. WITTSTEIN (*Repert.* 57, 36). Erhitzt man mit wss. NH_3 auf 150°, so scheiden sich Blättchen von Cu an den Röhrenwandungen ab. Die mit Luft geschüttelte Lsg. gibt mit dem gleichen Vol. von alkoh. NH_3 beim Verdunsten Kristalle von $CuCO_3,2NH_3$. CAZENEUVE (*Compt. rend.* 89, 525; *J. B.* 1879, 602). Unl. — unvollkommen löslich, WITTSTEIN — in Lsgg. von NH_4NO_3 und NH_4Cl. BRETT. L. in NH_4NO_3-Lsg. CH. A. PETERS. L. in Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ mit blauer, von Ammoniumsuccinat mit blaugrüner Farbe; unvollkommen in Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$. WITTSTEIN. L. in den Lsgg. von $K_2C_2O_4$, $Na_2C_2O_4$ und $(NH_4)_2C_2O_4$. F. C. VOGEL. Die Lsg. in $Na_2C_2O_4$ wird durch Kochen mit $CaCl_2$-Lsg. zersetzt. RUOSS. K_2CO_3-Lsg. färbt in der Kälte lasurblau, beim Kochen schwarz. A. VOGEL. — Erhöht die Wetter- und Kohlenstaubsicherheit bestimmter Sprengstoffe. SPRENGSTOFFWERKE GLÜCKAUF (*D. R.-P.* 183799 (1902)). Wird beim Schwarzfärben mit Blauholz verwendet. BUCH u. LANDAUER (*D. R.-P.* 102313; *J. B.* 1899, 2077).

		HAUSMANN u. LÖWENTHAL.
CuO	47.06	47.77
C_2O_3	42.35	41.74
H_2O	10.59	10.49
CuC_2O_4,H_2O	100.00	100.00

3. *Cuprioxalat-Hydrazin.* $CuC_2O_4,2N_2H_4$. — Man fügt langsam 20 ccm Hydrazinhydrat zu der Suspension von 10 g CuC_2O_4 in 20 ccm abs. A. unter Kühlung, saugt die dicke Paste ab, wäscht mit A. und trocknet im Vakuumexsikkator. — Violettes Pulver. Unl. in W.; durch k. W. anscheinend nicht zersetzt. FRANZEN u. O. VON MAYER (*Z. anorg. Chem.* 60, (1908) 287).

		FRANZEN u. VON MEYER.
	Berechnet.	Gefunden.
Cu	29.47	28.99
N	26.02	25.96

4. *Cuprioxalat-Ammoniake.* — Bei Drucken, die kleiner sind als 1 Atm. und zwischen —30° und +20° kann Cuprioxalat nicht mehr als 5 Mol. NH_3 addieren. D. W. HORN (*Am. Chem. J.* 39, (1908) 195).

a) CuC_2O_4,NH_3. — 1. Bringt man in wss. NH_3 mehr CuC_2O_4 als sich lösen kann, so erhält man die Verb. als sandartiges Pulver neben gelösten

$CuC_2O_4,2NH_3,2H_2O$. C. F. VOGEL (*Schw.* 7, (1813) 1). Nach den physikalischen Eigenschaften ist das Prod. die Verb. $CuC_2O_4,2NH_3$. Reibt man CuC_2O_4 mit wss. NH_3, D. 0.9, länger als 1/2 Stunde im Porzellanmörser, so enthält das Prod. nach dem Trocknen über KOH 17.01 und 17.99 % NH_3. HORN. — 2. Aus der schwach grünen Mutterlauge, die nach Auskristallisieren der Salze $CuC_2O_4,2NH_3$ ohne und mit 2 Mol. H_2O bleibt, nach einiger Zeit beim Stehen an der Luft. Ausbeute klein. D. W. HORN (*Am. Chem J.* 35, (1906) 273). — 3. Man erwärmt 7.6 g lufttrocknes CuC_2O_4,H_2O mit 45 ccm wss. NH_3, D. 0.9, bis zur vollständigen Lsg., gießt die Lsg. allmählich und unter ständigem Rühren in 2250 ccm W., läßt 1 bis 3 Tage verdunsten und trocknet an der Luft. D. W. HORN u. M. A. GRAHAM (*Am. Chem. J.* 39, (1908) 506). — Hellgrüne, harte, glänzende, sehr kleine orthorhombische Kristalle [die kristallographischen Angaben hier und später von BASCOM] von prismatischem Habitus. Die Achse der größten Elastizität ist parallel der größten Länge. HORN. Lasurblaues, sandartiges Pulver. VOGEL. Zers. sich beim Erhitzen heftig und hinterläßt einen Rückstand, der amorphem C gleicht. HORN. Verliert über 100° NH_3 und verbrennt in höherer Temp. mit Flamme und Verpuffung. VOGEL. Geht in trocknem NH_3 in d) über. D. W. HORN u. M. A. GRAHAM.

	F. C. VOGEL.			D. W. HORN.			HORN u. GRAHAM.		
	Berechnet.	Gefunden.		Berechnet.	Gefunden.		Berechnet.	Gefunden.	
CuO	47.34	45.58	Cu	37.71	37.40	37.50			
C_2O_3	42.60	43.00	NH_3	10.37	10.27	10.34	10.11	9.92	10.06

VOGEL nimmt noch 1/3 Mol. H_2O in dem Salz an.

b) $CuC_2O_4,2NH_3$. *α) Wasserfrei.* *α¹) Stabile Form.* — 1. Beim Abkühlen einer h. gesättigten Lsg. von CuC_2O_4-Lsg. in wss. NH_3, D. 0.9. Man filtriert am besten die h. Lsg., wobei das Salz größtenteils auf dem Filter bleibt und trocknet an der Luft. — 2. Scheidet sich aus der für die Darst. von *β*) bestimmten ammoniakalischen Lsg. zuerst ab. Vgl. a. S. 1008. — Intensiv blaues, D. W. HORN, glänzend saphirblaues, D. W. HORN u. M. A. GRAHAM, sandiges Pulver aus sehr kleinen orthorhombischen Kristallen von starker Doppelbrechung; parallel zur größten Längsrichtung liegt die Achse der geringsten Elastizität. So luftbeständig, daß es zwischen Fließpapier getrocknet werden kann. D. W. HORN. $D._4^{25}$ im Mittel 2.305 (in Nitrobenzol). D. W. HORN u. M. A. GRAHAM. Die Zers. beim Erhitzen ist heftiger als bei *β*). D. W. HORN. Bleibt bei 3 cm Druck unter 150° unverändert, gibt bei etwa +187° ein tiefolivengrünes Prod. (Verb. a)?), bei 194° unter heftiger Dissoziation eine dunkel-schokoladenbraune Verb. (wie *α²*) 5 Umwandlungspunkte). Nimmt in trockenem NH_3 während eines Monats, in fl. NH_3 während mehrerer Stunden nicht an Gewicht zu. D. W. HORN u. M. A. GRAHAM.

	Berechnet.	D. W. HORN. Gefunden. nach 1)		2)	
Cu	34.24	33.77	33.66	34.04	33.87
NH_3	18.38	18.94	18.51		

α²) *Labile Form.* — 1. Man erhitzt $CuC_2O_4,5NH_3$ im einseitig geschlossenen Rohr, an dessen anderer Seite eine *L*-förmige Ableitungs-Röhre mit ihrem äußeren Ende gerade unter Hg taucht, auf 90°. — 2. Man läßt $CuC_2O_4,5NH_3$ im Exsikkator über H_2SO_4 stehen. Größere Mengen werden dabei wiederholt zerrieben und gemischt. — Himmelblau, amorph. $D._4^{25}$ im Durchschnitt 2.230 (nach 1) 2.224, 2.225, 2.235; nach 2) 2.212, 2.227, am besten in Nitrobenzol). Bleibt bei 3 cm Druck unter +150° ungeändert, gibt bei etwa 171° eine blaßnilgrüne Verb. (Isomeres von *α*) (?), das bei 180° in die andere Form übergeht), bei 194° dieselbe schokoladenbraune wie *α¹*). Geht unter gewöhnlichem Druck bei 100° in *α¹*) über. Wird in

trocknem NH_3 dunkler blau mit purpurnem Anflug. (Gef. 18.03, 18.98, 18.14; ber. 18.38 % NH_3). D. W. Horn u. M. A. Graham.

β) Mit 2 Mol. H_2O. — 1. Man löst CuC_2O_4 in wss. NH_3 und läßt verdunsten. C. F. Vogel. Die Lsg. in konz. wss. NH_3 wird (a) verdunstet oder (b) durch vorsichtigen Zusatz von W. gefällt. Seubert u. Rauter (*Ber.* **25**, (1892) 2823). — 2. Man kühlt die beim Lösen von CuC_2O_4 in verd. wss. NH_3 30° oder wärmer gewordene Fl., die an CuC_2O_4 nicht gesättigt ist, allmählich (a, b) oder plötzlich (c, d) ab. D. W. Horn. — 3. Die Lsg. von $CuSO_4,4NH_3$ wird mit der Lsg. der äquivalenten Menge $K_2C_2O_4$ versetzt. Ein mäßiger Ueberschuß an NH_3 kann zugegen sein. Kohlschütter (mit Pudschies) (*Ber.* **37**, (1904) 1158). — Dunkelhimmelblaue, Vogel, Seubert u. Rauter, wie $Cu(NO_3)_2,3H_2O$ (nicht purpurblau wie $CuSO_4,4NH_3$) gefärbte, Horn, hellblaue glasglänzende, Kohlschütter, kurze platte sechsseitige Säulen, Vogel, anscheinend triklin, Seubert u. Rauter, z. T. zentral vereinigte Säulchen mit staurolithischen Durchkreuzungszwillingen, Kohlschütter; große glänzende orthorhombische Kristalle mit der Achse der größten Elastizität parallel der größten Längsrichtung. Horn. — Verwittert an der Luft unter Verlust von NH_3 und W., zusammen 15%, Vogel; unter völliger Abgabe des W. und teilweiser des NH_3, (Gewichtsverlust 20.33 %, ber. 25.61 %). Seubert u. Rauter. Dieselbe Verwitterung erfolgt schneller über H_2SO_4, Seubert u. Rauter; im Exsikkator über CaO und KOH so langsam, daß es auf diese Weise für die Analyse getrocknet werden kann. Horn. Beim Erhitzen zers., zuerst allmählich — wie beim Verwittern, Vogel —, bald so heftig, daß es zerstreut wird, auch in H-Atmosphäre. Horn. Entflammt und verpufft in höherer Temp. Vogel. — W. zers. in der Kälte zu hellblauem CuC_2O_4, beim Kochen zu CuO. Seubert u. Rauter.

	F. C. Vogel.		Berechnet von Seubert u. Rauter.		Seubert u. Rauter (1).		D. W. Horn (2).				Kohlschütter.
					Gefunden.						
	Ber.	Gef.			a)	b)	a)	b)	c)	d)	(3)
CuO	39.22	39.00	Cu	28.60	28.61	28.67					28.42
C_2O_3	35.29	36.00	C_2O_4	39.74	39.83	39.66					40.30
			NH_3	15.40	15.44		15.42	15.26	15.51	15.20	16.30

Kohlschütter berechnet 28.51 Cu, 39.82 C_2O_4, 15.74 NH_3.

c) $CuC_2O_4,4NH_3,2H_2O$. — Scheidet sich beim Sättigen der Lsg. von CuC_2O_4 in wss. NH_3 mit NH_3 ab. Enthält die ursprüngliche Lsg. auf 1 Vol. wss. NH_3, D. 0.9, mehr als 5 Vol. W., so muß man, um einigermaßen befriedigende Ausbeute zu erhalten, in Eiswasser abkühlen. In starken Lsgg. beginnt die Kristallisation schon bei 35°. Man trocknet über Kalk im Exsikkator bei 5°. — Tiefpurpurblaue, monokline, bis 4 cm lange Kristalle mit Orthodoma, basischem Pinakoid und Ortho- und Klinopinakoid in der Prismenzone. Aus der Mutterlauge entfernt, sehr unbeständig. Auch das trockne Salz zers. sich an der Luft sehr schnell. Ist die Zers. einmal eingeleitet, so geht sie auch unter Umständen, bei denen das Salz sonst beständig ist, weiter. Beim Erhitzen an der Luft heftig, in H ruhig zersetzbar. D. W. Horn.

	Berechnet.	D. W. Horn. Gefunden.		
Cu	24.85	24.60	24.63	24.65
NH_3	26.67	26.69	26.69	-

d) $CuC_2O_4,5NH_3$. — 1. Man leitet während des Abkühlens NH_3 in eine h. gesättigte Lsg. von CuC_2O_4 in wss. NH_3, D. 0.9. D. W. Horn (*Am. Chem. J.* **35**, (1906) 279). So kann es nur schwierig trocken, rein und fein verteilt erhalten werden. D. W. Horn (*Am. Chem. J.* **39**, (1908) 195). — 2. CuC_2O_4,NH_3 wird in trocknes NH_3 gebracht. Die Farbe beginnt sich sofort zu ändern und das Gewicht nimmt in 24 Stunden etwas über 39 % zu (ber. 40.46 %). Dann bleibt es konstant.

D. W. Horn (*Am. Chem. J.* 39, (1908) 195, 222). Gewichtszunahme gef. 38.87 % bis 39.65 %. D. W. Horn u. M. A. Graham. — Aehnlich Salz c), aber etwas mehr purpurfarben. Sehr beständig; zers. sich unter Atmosphärendruck bei + 20°; verliert bei gewöhnlicher Temp. über H_2SO_4 1 Mol. NH_3 in 1.5 Stdn. ($CuSO_4,5NH_3$ in 1 Woche), D. W. Horn, 3 Mol. in 8 Stdn., wobei es in b, α^2) übergeht. D. W. Horn u. M. A. Graham. Gibt NH_3 ruhig ab bei vorsichtigem Erhitzen in H. Beim Abkühlen der Lsg. in w. wss. NH_3, D. 0.9, entsteht $CuC_2O_4,4NH_3,2H_2O$. Horn.

	Berechnet.	nach	D. W. Horn. Gefunden. 1)		2)	
Cu	26.84	26.62	26.69	26.75		
NH_3	36.01	35.02	35.15	35.66	35.88	35.66

4. *Ammoniumcuprioxalat.* $(NH_4)_2C_2O_4,CuC_2O_4,3H_2O$. — Man löst CuO in $(NH_4)HC_2O_4$-Lsg. oder CuC_2O_4 in $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. F. C. Vogel; Graham (*Ann.* 29, (1839) 8). — Dunkelhimmelblaue kleine luftbeständige rhombische Blättchen. F. C. Vogel. Triklin. a : b : c = 0.6948 : 1 : 0.6060; α = 105°2′; β = 104°57′; γ = 90°18′. Beobachtete Formen: a {100}, b {010}, c {001}, o {111}, o″ {$\bar{1}$11}, o‴ {$\bar{1}\bar{1}$1}, p {110}, p′ {1$\bar{1}$0}, r {$\bar{1}$01}, ϱ {102}, ϱ' {$\bar{1}$02}. (100) : (010) = *85°50′; (100) : (1$\bar{1}$0) = *36°8′; (010) : (001) = *74°25′; (100) : (001) = *74°30′; (001) : ($\bar{1}$01) = 46°20′; (100) : (10$\bar{1}$) = 59°10′; (100) : (110) = 33°36′; (001) : (111) = 35°37′; (001) : ($\bar{1}$11) = 46°38′; (001) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 58°5′. Prismatisch nach der b-Achse. Zwillinge nach c). Rammelsberg (*Pogg.* 95, (1855) 188; *Hdb.* 2, (1882) 55). Lichtbeständig. Eder (*Ber. Wien. Akad.* [II] 92, (1885) 344; *Monatsh.* 6, (1885) 495). Verliert über 100° 12 % bis 11.46 %, d. h. 2 Mol. H_2O, Graham, die es an der Luft wieder anzieht; entwickelt bei stärkerer Hitze NH_3 und färbt sich dadurch, bei unveränderter Kristallform, erst braun, dann kupferfarben; hierauf erfolgt bei Luftzutritt lebhafte blitzähnliche Verpuffung unter B. von CuO. — L. in wss. $(NH_4)_2C_2O_4$ ohne Zers.; wl. in W. mit teilweiser Zers., wobei CuC_2O_4 zurückbleibt und die Lsg. überschüssiges $(NH_4)_2C_2O_4$ enthält. F. C. Vogel. — Für die Existenz eines Komplexes in Lsg. spricht, daß bei Ueberschichtung der Lsg. mit $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. die blaue Schicht vollständig nach der Anode wandert, daß $Cu(OH)_2$ in wss. $(NH_4)_2C_2O_4$ eine basische Lsg. gibt, daß KJ einen Nd. von $K_2C_2O_4,CuC_2O_4$ ohne Reduktion von J erzeugt, daß bei Sättigung von $(NH_4)_2C_2O_4$-Lsg. mit CuC_2O_4 der Gefrierpunkt der Lsg. unverändert bleibt, während die spezifische Leitfähigkeit etwas sinkt. Messungen von Konzentrationsketten deuten auf die Formel $Cu(C_2O_4)_2''$ für den Komplex. In der Lsg. von $Cu(OH)_2$ in $(NH_4)_2C_2O_4$ wird Komplexbildung z. T. auch durch $Cu^{\cdot\cdot}$-NH_3-Bindung veranlaßt. H. Schäfer (*Dissert. Breslau*; *Z. anorg. Chem.* 45, (1905) 303). — Ueber die Reduktion der wss. Lsg. durch Fe siehe S. 759.

	Berechnet von Gmelin.	F. C. Vogel. Gefunden.	Graham.
CuO	25.64	25.0	25.27
C_2O_3	46.15	47.5	

E. *Kupfertartrate.* — *Uebersicht:*

1. *Verbindungen der gewöhnlichen Weinsäure.* a) *Cuproweinsäure.* $Cu_4H_3C_{12}H_9O_{19}$. — Entsteht vielleicht zuerst beim Absättigen von Kaliumcuprotartrat mit verd. Mineralsäure und bei Zers. des in W. suspendierten Bleicuprotartrats durch H_2SO_4, zers. sich aber sofort zu $CuH_4C_4O_6$. Masson u. Steele (*J. Chem. Soc.* 75, (1899) 733).

b) *Cuprocupritartrat.* $Cu_3(H_9C_{12}Cu_4O_{19})_2$ (?) — Wss. $CuSO_4$ gibt in Alkalicuprotartrat-Lsg. einen ziemlich dunklen blauen Nd., der nicht in verd. Lsgg. entsteht. Ll. in W. und im Ueberschuß des Alkalisalzes. Masson u. Steele (*a. a. O.*, 731).

c) *Cupritartrat.* $CuH_4C_4O_6,3H_2O$. — 1. Erhitzte Lsg. von Weinsäure wird mit $CuCO_3$ gesättigt, Trommsdorff; scheidet das Salz nahe dem

Sättigungspunkte ab. WERTHER (*J. prakt. Chem.* 32, (1844) 385; *Ann.* 52, (1844) 302). So wird kein sehr reines Prod. erhalten. CANTONI u. ZACHODER (*Bull. soc. chim.* [3] 33, (1905) 747). — 2. Man fällt durch Weinsäure die Lsgg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$, TROMMSDORFF, $CuSO_4$ oder $CuCl_2$. BERGMAN (*Opusc.* 3, 456). — 3. Man fällt durch $K_2H_4C_4O_6$, V. ROSE, WERTHER, DUMAS u. PIRIN (*Ann. Chim. Phys.* [3] 5, (1842) 353; *Ann.* 44, (1842) 66), oder durch $KH_5C_4O_6$, PLANCHE (*J. Pharm.* 12, (1832) 362), die Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$ oder $CuSO_4$.

Weißblaues Pulver, V. ROSE, TROMMSDORFF; hellgrünes Pulver, u. Mk. Tafeln, WERTHER, blaue Kristalle, BERGMAN, grüne Kristalle. PLANCHE. — Das Pulver verliert bei 100° (105°, MASSON u. STEELE (*a. a. O.*, 727)) H_2O völlig und wird grünweiß. WERTHER. Es liefert dann bei der trocknen Dest. Essigsäure, Brenzweinsäure und ein brenzliches Oel von angenehmem Geruche, GRUNER, und hinterläßt eine dunkelbraune M., die bei Berührung mit glühender Kohle zu CuO verbrennt. BÖTTGER. Beim Erhitzen an der Luft hinterbleibt unter Aufblähen, Schwärzung und Entwicklung eines schwachen Geruchs Kupfer, PLANCHE, welches dann zu 37.31 % CuO verbrennt. TROMMSDORFF. — L. in 1715 T. k., 310 T. sd. Wasser, WERTHER; unl. in kaltem, l. in mehr als 1000 T. sd. W. zu einer kaum gefärbten, sich beim Erkalten trübenden Fl. TROMMSDORFF. — Nach CANTONI u. ZACHODER enthalten 100 ccm Lsg.

bei	15	20	25	30	35	40	45	50°
g $CuH_4C_4O_6,3H_2O$	0.0197	0.0420	0.0690	0.0890	0.1205	0.1420	0.1708	0.1920

bei	55	60	65	70	75	80	85°
g $CuH_4C_4O_6,3H_2O$	0.2124	0.1970	0.1767	0.1640	0.1566	0.1440	0.1370

— L. in KOH (63 % der der Weinsäure äquivalenten Menge), KAHLENBERG (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 587), und in NaOH (1.25 Mol. auf 1 Mol. $CuH_4C_4O_6$). MASSON u. STEELE. Vgl. a. Kalium- und Natriumcupritartrat. — L. in k. HNO_3, unl. in Weinsäure. PLANCHE.

Kristallinisch.	Berechnet von GMELIN.		DUMAS u. PIRIA.
CuO	80	30.08	29.8
10H	10	3.76	3.8
4C	48	18.04	18.2
8O	128	48.12	48.2
$CuH_4C_4O_6,3H_2O$	266	100.00	100.0

	Berechnet von GMELIN.		WERTHER
CuO	80	30.08	29.67
$H_4C_4O_5$	132	49.62	
$3H_2O$	54	20.30	20.13
$CuH_4C_4O_6,3H_2O$	266	100.00	

Im wasserfreien Salz wurden gefunden 22.71 % C und 1.96 % H (berechnet 22.69 % und 1.90 %). MASSON u. STEELE. — In dem nach ROSE dargestellten Salz beträgt der Gehalt an Cu im Mittel 99.7 % bis 99.8 % des berechneten. CANTONI u. ZACHODER.

d) *Cuprotartrat-Ammoniak.* $Cu_2H_2C_4O_6,4NH_3,2H_2O$. — Jedenfalls die hydratische Form des nach BULLNHEIMER u. SEITZ in der FEHLING'schen Lsg. vorhandenen Salzes. Vgl. Cu und Na. — Man erhitzt gefälltes Tartrat mit wss. NH_3, D. 0.9, und läßt kristallisieren. — Gleicht sehr dem kristallisierten $CuC_2O_4,2NH_3$ (S. 1007). D. W. HORN (*Am. Chem. J.* 39, (1908) 218).

	Berechnet.	HORN. Gefunden.	
Cu	33.67	33.82	33.75
NH_3	18.08	18.12	18.17

e) *Cupritartrat-Ammoniake.* e[1]) *Basisches.* $Cu_2H_2C_4O_6,4NH_3$. — Man mischt 5 g $(NH_4)_2H_4C_4O_6$, 6 g $Cu(OH)_2$, 25 ccm W. und einige ccm wss. NH_3 ohne Erwärmung, läßt 2 bis 3 Stunden stehen, filtriert, gibt eine Mischung von Methylalkohol und NH_3 bis zur gerade beginnenden Trübung hinzu, stellt in die Kälte, wäscht den Kristallbrei mit einer Mischung von Methylalkohol und wss. NH_3, trocknet zwischen Fließpapier und dann über KOH in einer Atmosphäre von NH_3. Ausbeute 8 g. — Lasurblaue kleine Kristalle von der Farbe der ammoniakalischen Cu-Lsg., u. Mk. rautenförmig. Ll.

in W., besonders nach Zusatz von NH_3. Beim Erhitzen im Rohr entweicht NH_3 unter tiefgehender Zersetzung. Bullnheimer u. Seitz (*Ber.* 32, (1899) 2351).

	Berechnet.	Bullnheimer u. Seitz. Gefunden.
Cu	37.24	37.02
H	4.10	4.38
C	14.07	13.53
NH_3	19.94	20.02

e[2]) *Normales.* α) $CuH_4C_4O_6,NH_3$. — Aus dem Salz mit 2 Mol. NH_3 bei 100° bis 110° oder bei längerem Kochen der Lsg. — Ist nach Farbe, Form und Löslichkeit β) sehr ähnlich. Schiff (*Ann.* **123**, (1862) 46).

β) $CuH_4C_4O_6,2NH_3$. — Die sehr reichlich und leicht erfolgende Lsg. von $CuH_4C_4O_6$ in wss. NH_3 liefert beim Abdunsten an der Luft oder besser über Kalk eine harte glasige, luftbeständige, nicht hygroskopische wasserfreie M. — Verliert bei 150° NH_3 völlig. — Ll. in W.; die Lsg. läßt sich lange unzersetzt aufbewahren und schmeckt stark süß, später metallisch; verliert bei längerem Kochen 1 Mol. NH_3. — Warmes überschüssiges KOH fällt ein Gemenge von CuO und Cu_2O. — $K_4Fe(CN)_6$, nicht $K_3Fe(CN)_6$, gibt einen hellbraunroten NH_3-haltigen Nd. — $FeSO_4$ scheidet Cu_2O ab. — $HgCl_2$ fällt ammoniakalisches HgCl, während $CuH_4C_4O_6,NH_3$ in Lsg. bleibt. — Wirkt, auch nach Versetzen mit NH_3, nicht auf Baumwolle. — Traubenzucker gibt beim Erwärmen kein Cu_2O. (Gef. im Mittel 28.54 % CuO, ber. 28.57 %; 24.2 % NH_3, ber. 24.3 %). Schiff.

γ) $CuH_4C_4O_6,4NH_3,2H_2O$. — Ist nach der Farbe und da noch ein zweites Mol. $Cu(OH)_2$ aufgenommen werden kann, ein Tartrat des Radikals Cupritetrammonium. — Man löst $CuH_4C_4O_6$ in überschüssigem konz. wss. NH_3, gibt zu der heiß gewordenen Fl. so wenig A., daß keine Trübung entsteht und läßt im Eisschrank stehen. — Tiefblaue fettglänzende Schuppen. Beim Erhitzen entweicht W. und ein Teil des NH_3. Ll. in Wasser. Bullnheimer u. Seitz.

	Berechnet.	Bullnheimer u. Seitz. Gefunden.
Cu	20.15	19.93
H	6.35	6.52
C	15.23	15.71
NH_3	21.58	21.39
H_2O	10.42	10.99

f) *Ammoniumcupritartrat.* — Ein analog dem $Na_2CuH_2C_4O_6,2H_2O$ zusammengesetztes Salz konnte nach der dort oder bei $Li_2CuH_2C_4O_6,4H_2O$ beschriebenen Darst. nicht erhalten werden. Man bekommt Salz e, γ) oder einen Körper von nicht völlig konstanter Zus., die der Formel $(NH_4)_2CuH_2C_4O_6,4H_2O$ sehr nahe kommt. Kocht man neutrale Lsg. von $(NH_4)_2H_4C_4O_6$ mit einem Ueberschuß von noch etwas feuchtem $Cu(OH)_2$, so erhält man bisweilen eine blaugrüne Lsg., die während des Erkaltens dunkelgrüne, glasglänzende, spröde Kristalle absetzt, in den meisten Fällen aber eine tiefblaue, nicht kristallisierende Lsg. Die Löslichkeit des $Cu(OH)_2$ scheint sehr von der Art der Darst. abzuhängen. Bullnheimer u. Seitz (*Ber.* **33**, (1900) 819).

2. *Traubensaures Kupfer.* a) *Cuprosalz.* — Läßt man wss. Traubensäure mit Cu an der Luft stehen, so setzt sich nach mehreren Tagen ein grünblaues Cuprisalz ab. Die Lsg. gibt beim Abdampfen weiße schiefe rhombische Säulen, ziemlich ll. in W.; die Lsg. wird durch KOH gelb gefällt. Walchner.

b) *Cuprisalz.* $CuH_4C_4O_6,2H_2O$. — 1. Traubensäure fällt $CuSO_4$-Lsg. zuerst wenig, allmählich völlig. John (*Liebig's Handwörterb.* 4, 125). Mischt man heiß und konzentriert, so entstehen nach einiger Zeit blaßgrüne Tafeln. Werther. — 2. Traubensäure gibt mit verd. $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. hellblaue vierseitige Nadeln. Fresenius (*Ann.* **41**, (1842) 25). — 3. Cuprisalz-Lsgg.

werden durch traubensaure Alkalien gefällt, WALCHNER (*Schw.* **49**, (1827) 239), unter B. eines zeisiggrünen Kristallpulvers. WERTHER. — Die hellblauen Nadeln nach 2) sind luftbeständig, verwittern bei 100°; swl. in k. W., etwas leichter l. in sd. W.; ll. in HCl. Die Lsg. wird durch KOH schön blau, selbst beim Kochen nicht entfärbt. FRESENIUS. — Das zeisiggrüne Pulver nach 3) ist in W. fast so wenig löslich wie das Tartrat; ll. in KOH und NaOH, l. in h. Na_2CO_3-Lsg. WERTHER.

Ueber H_2SO_4 getrocknet.			Fresenius.	
CuO	495.70	31.95	31.58	31.93
$H_4C_4O_5$	830.71	53.55	52.95	53.51
$2H_2O$	224.96	14.50	15.47	14.56
$CuH_4C_4O_6,2H_2O$	1551.37	100.00	100.00	100.00

IV. Kupfer und Cyan. *Uebersicht:* A. *Kupfercyanide.* a) Kupfersubcyanid, S. 1012. — b) Cuprocyanid, S. 1012. — c) Cuprocupricyanide. α) $4CuCN,Cu(CN)_2,H_2O$, S. 1014. — β) $2CuCN,Cu(CN)_2,H_2O$ u. $5H_2O$, S. 1014. — d) Cupricyanid, S. 1015. — B. *Kupfercyanid-Ammoniake.* a) $CuCN,NH_3$, S. 1015. — b) Cuprocupricyanid-Ammoniake (Spezialübersicht im Text), S. 1016. — C. *Ammoniumcuprocyanide.* a) $NH_4CN,2CuCN$, S. 1021. — b) $NH_4CN,CuCN$, S. 1022. — D. *Ammoniumcuprocyanid-Ammoniake.* a) $NH_4CN,4CuCN,2NH_3,3H_2O$, S. 1022. — b) $NH_4CN,2CuCN,NH_3$, S. 1023. — c) $NH_4CN,2CuCN,3NH_3$, S. 1023. — d) $NH_4CN,CuCN,NH_3,2H_2O$, S. 1023. — E. *Cuproacetylidoxycyanid.*, S. 1023.

A. *Kupfercyanide.* — Ein Kupferblech von 138 qcm Oberfläche gibt in KCN-Lsg. nach 7 Std. 0.2548 g [nicht 0.5096, wie in *Z. physik. Chem.* **46**, (1903) 223 steht] Gewichtsverlust und 88.9 ccm H (0°, 760 mm). K. SCHICK (*Dissert.*; vgl. a. *Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 79). Behandelt man fein gepulverte Kupfermineralien mit 1%ig. KCN-Lsg., so werden unter sonst gleichen Bedingungen von 700 T. KCN gesättigt: 600 T. durch Azurit, 694 durch Malachit, 577 durch natürliches Cu, 700 durch Kupferglanz, 335 durch Kupferpyrite; die Menge des gelösten Cu verhält sich wie 143 : 148 : 160 : 44 : 34. GOYDER (*Trans. Australasian Inst. Min. Eng.* **1**, (1893); *Chem. N.* **69**, (1894) 262). — Die Cupriverbindungen sind sehr unbeständig; beständig dagegen Cuprocyanid und seine Doppelverbindungen.

a) *Kupfersubcyanid.* — Ein durch Einw. von wss. HCN auf Cu_4O entstehender schwarzer Körper ist ll. in verd. k. HNO_3 unter Entw. roter Dämpfe und Geruch von HCN. $AgNO_3$ gibt ein braunschwarzes Gemenge von Cu und AgCN. H. ROSE (*Pogg.* **120**, 1; *J. B.* **1863**, 271).

b) *Cuprocyanid.* CuCN. — *Mol.-Gew.* (in Pyridin) im Mittel 179.02 und 182.83. A. WERNER u. SCHMUJLOFF (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 20). — α) *Bildung und Darstellung.* — *Bildungswärme* aus Cu + C + N = +14.9 Kal.; aus $^1/_2$ Cu_2O + HCN = +14.4 Kal. VARET (*Compt. rend.* **121**, (1895) 598; *Bull. soc. chim* [3] **15**, (1896) 206). — 1. Entsteht aus den Komponenten über 300° in sehr geringer Menge; bei 550° bilden sich auch N und kohlige Substanzen. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, (1880) 2). — 2. Gefälltes und gewaschenes CuOH löst sich in wss. HCN unter Wärmeentwicklung. BERZELIUS (*Lehrb.*); RAMMELSBERG (*Pogg.* **43**, (1837) 121). — 3. Man fällt CuCl in HCl-Lsg. mit HCN oder KCN. PROUST (*Ann. Chim.* **60**, (1806) 185, 225; *N. Gehl.* **3**, 549). Man versetzt die aus $CuCl_2$ durch Cu erhaltene CuCl-Lsg. in CO_2-Atmosphäre mit konz. HCN unter starker Abkühlung, bis das Gerinnsel beim Schütteln nicht mehr verschwindet, fällt mit überschüssigem W., wäscht durch Dekantieren und trocknet bei 120°. GUILLEMARD (*Ann. Chim. Phys.* [8] **14**, (1908) 380). — 4. Entsteht aus CuBr und HCN unter Entw. von 10.8 Kal. VARET (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 206). — 5. Man fällt mit SO_2 versetzte $CuCl_2$-Lsg. mit HCN, BERZELIUS, oder allgemein mit SO_2 versetzte Lsgg. der Cuprisalze durch KCN, und wäscht mit Lsg. von KCN in wss. SO_2. MURMANN (*Oesterr. Chem. Ztg.* [2] **9**, (1906) 67). — 6. Man erhitzt Cupricyanid unter einer wss. Flüssigkeit. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* **9**, (1818) 120). Zu dem Zweck fügt man allmählich eine konz. Lsg. von 1 T. KCN zu der Lsg. von 2 T.

$CuSO_4,5H_2O$ in 4 T. W. unter Erwärmen auf dem Wasserbade. JACQUEMIN (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, (1885) 556). Versetzt man überschüssige KCN-Lsg. mit wenig Cuprisalz, so entsteht ein beim Schütteln sich lösender Nd., wobei die Fl. unter Selbsterhitzung weinrot wird und nach CN riecht. Auf Zusatz von mehr Cuprisalz entsteht jetzt ein reichlicher kristallinischer Nd. von KCN,4CuCN, dem etwas CuCN und wenig braunes Zersetzungsprodukt des CN beigemengt ist. LALLEMAND (*Compt. rend.* 58, (1864) 750).— 7. Aus $NH_4CN,2CuCN,3NH_3$ und $CuCN,Cu(CN)_2,NH_3$ (S. 1021) durch Erhitzen über 100°, durch verd. Säuren und sd. Wasser. FLEURENT (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1045; **114**, (1892) 1061; **116**, (1893) 191). — 8. Man gießt in konz. sd. $CuBr_2$-Lsg. eine schwache Lsg. von HgCN, so daß ersteres immer im Ueberschuß bleibt. VARET (*Compt. rend.* **110**, (1890) 148). — 9. Durch Erhitzen von 2CuCN,HgBr,2HgCN mit einem großen Ueberschuß von Wasser. VARET. — 10. Man erhitzt Cuprosalze (oder Cuprisalze bei Ggw. von SO_2, Sulfiten, fein verteilten Metallen oder organischen Reduktionsmitteln) mit $K_4Fe(CN)_6$ (oder unl. Ferrocyaniden oder Ferricyaniden und Reduktionsmitteln oder den Nebenprodukten der Gasfabrikation) in neutraler oder saurer Lsg. E. BERGMANN (*Engl. Pat.* 4095 (1890)). — 11. Man zers. in W. verteiltes Bleicuprocyanid vorsichtig durch nicht überschüssigen H_2S und läßt das Filtrat freiwillig verdunsten. WÖHLER (*Ann.* **78**, (1851) 370). — 12. Man erhitzt 15 g Cupriacetat und 30 g wss. NH_3, 21° Bé., 12 Stunden auf 180° bis 185° im geschlossenen Rohr, wobei die Fl. ganz entfärbt wird, saugt ab, wäscht mit W. bis zur völligen Entfärbung und dann mit H_2SO_4 angesäuertem zur Entfernung des Kupfers. VITTENET (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 261). — 13. Aus Kupfersalicylat bei 100° bis 120° durch CNCl. SCHIFF (*Ann.* **150**, (1869) 199).

β) *Eigenschaften.* — Weißes Pulver; nach 11) stark glänzende Kristalle, die in Farben spielen und beim Erwärmen undurchsichtig weiß werden, WÖHLER; nach 12) weiße undurchsichtige Prismen, VITTENET; monokline Prismen; a : b : c = 1.8341 : 1 : ?; β = 126°51'. Beobachtete Formen: c{001}, m{110}, a{100}. Prismatisch nach der c-Achse. (110) : (1$\bar{1}$0) = *68°32'; (001) : (110) = *70°16'; (100) : (001) = 53°9'. Vollkommen spaltbar nach c. DAUBER (*Ann.* **74**, (1850) 206). GROTH (*Chem. Kryst.* I, **1906**, 209). — Das bei 100° getrocknete Pulver schm. bei stärkerem Erhitzen unter Verlust von viel W. zu einer hellbraunroten aufgeblähten Masse. GMELIN. Schmilzt nahe unter Rotglut, zers. sich bei Hellrotglut, LALLEMAND (*Compt. rend.* 58, (1864) 750), unter Abscheidung von Kupfer. VITTENET. Erhitzen mit Natronkalk entwickelt NH_3. VITTENET. Gibt beim Erhitzen mit Mg unter schwacher Explosion und heftigem Erglühen Cu, Magnesiumnitrid und Kohlenstoff. EIDMANN (*J. prakt. Chem.* [2] 59, (1899) 1). — Unl. in W., verd. w. — auch sd., VITTENET — H_2SO_4 und verd. k. HCl. L. in — konz. sd., VITTENET — wss. NH_3 farblos, LALLEMAND, VAUQUELIN, GMELIN; ebenso in w. Lsg. von NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$ und Ammoniumsuccinat. WITTSTEIN (*Repert.* **63**, 314). Die Lsg. in wss. NH_3 zers. sich selbst in der Wärme nicht, SCHIFF u. BECHI (*Ann.* **138**, (1866) 32), wird an der Luft schnell blau, LALLEMAND; wird durch Alkali unter Abscheidung von CuCN gefällt, VAUQUELIN; hat eine von der Konzentration abhängige Potentialdifferenz gegen C, die gleich der von $Zn(CN)_2$-Lsg. werden kann. S. P. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 42, (1887) 387; *Chem. N.* 55, (1887) 300). Wird trocken von 2%iger sd. HNO_3 in einer Std. nicht merklich gelöst, frisch gefällt langsam zersetzt. BRUNCK (*Ber.* **34**, (1901) 1604). L. in HNO_3 grün, VITTENET, unter Entw. von NO. VAUQUELIN. L. in konz. HCl gelb, VAUQUELIN, in sd. verd. HCl. VITTENET. W. fällt aus der Lsg. CuCN. GMELIN. HJ zers. unter Entw. von 3.2 Kal. VARET. AgJ zers. in Ggw. von wss. NH_3, nicht von Na_2CO_3, bei längerem Stehen. BREARLEY (*Chem. N.* **76**, (1897) 189). Wl. in konz. Alkalihalogenid-Lsgg. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **37**, (1903) 408). L. in Cyanid-Lsgg. unter B. komplexer Anionen; aus der Lsg., durch Säuren unter Entw. von HCN in dicken weißen Flocken

wieder fällbar. Beständigkeitskonstante des $Cu(CN)_4'''$ 2×10^{27}; Bildungsenergie aus den einfachen Ionen 36300 cal. KUNSCHERT (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1905) 359); vgl. a. BODLÄNDER (*Ber.* **36**, (1903) 3934, 3941). Ein Daniell-Element kehrt seine Pole um, wenn man der $CuSO_4$-Lsg. KCN zusetzt. HITTORF bei KUNSCHERT. Ll. in stark konz. Lsg. von NH_4SCN und KSCN, wl. in wss. NaSCN; aus den Lsgg. durch W. wieder fällbar. GROSSMANN. Swl. in Pyridin. J. SCHROEDER (*Rkk. von Metallsalzen in Pyridin. Dissert. Giessen* **1901**); A. NAUMANN (*Ber.* **37**, (1904) 4609). Ueber Einw. von Aethyljodid vgl. GUILLEMARD (*Compt. rend.* **144**, (1907) 326). — Nimmt bei Ggw. von wss. NH_3 oder KCN kein CO auf. MANCHOT u. FRIEND (*Ann.* **359**, (1908) 120). — Dient als giftiger Anstrich für Schiffsböden. RAGG (*D. R.-P.* 118395 (1899)).

		VITTENET.
Cu	70.78	69.79
C	13.48	13.12
N	15.73	15.27
CuCN	99.99	98.18

Das Prod. enthielt außerdem 0.40 % CuS. VITTENET. — Die Analyse ergibt Cu : CN = 1 : 1. RAMMELSBERG.

c) *Cuprocupricyanide.* — Nur wasserhaltig bekannt. — BALARD (*Compt. rend.* **19**, (1845) 909) wies auf ihre Existenz hin. VAUQUELIN u. PAGENSTECHER (*N. Tr.* **3**, 1, 451) scheinen die Verbb. für $Cu(CN)_2$ gehalten zu haben. Nach RAMMELSBERG (*Pogg.* **42**, (1837) 121) und nach GMELIN (*Handb.* **1**, 1263) Gemische von CuCN und $Cu(CN)_2$. — Bei der B. wird C_2N_2 frei. WÖHLER (*Pogg.* **1**, (1824) 236). Entstehen vermutlich in einem Gemisch von wss. Cyanjodid mit überschüssiger verd. $CuSO_4$-Lsg. und werden durch überschüssiges Cyanjodid in klarer Lsg. gehalten. SCHAER (*Ann.* **323**, (1902) 51).

α) $4CuCN,Cu(CN)_2,H_2O$. — Entsteht bei fast vollständiger Fällung einer Cuprisalz-Lsg. durch mäßig konz. KCN-Lsg. unter reichlicher Entw. von C_2N_2 als olivengelbes amorphes Pulver. Geht von selbst oder bei geringster Erhöhung der Temp., namentlich bei Ggw. von überschüssigem HCN, in CuCN über. DUFAU (*Compt. rend.* **36**, (1853) 1099; *Ann.* **88**, (1853) 278).

β) $2CuCN,Cu(CN)_2$. *β*[1]) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — 1. Man versetzt in verd. Lsgg. stark überschüssiges Cuprisalz mit HCN oder KCN. — 2. Man leitet HCN in W., in dem $Cu(OH)_2$ verteilt ist. Der Nd. — der aus $Cu(CN)_2$ besteht, LALLEMAND — ist zuerst gelb, wird aber schnell unter Entw. von C_2N_2 grün. — Grüner, schwach kristallinischer unbeständiger (vgl. Verb. *α*) Nd. Bei 100° entweicht das W., in höherer Temp. entsteht CuCN unter Entw. von C_2N_2. Ll. in wss. NH_3 zu $2CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$. Ll. in wss. KCN farblos oder schwach blau zu KCN,CuCN. KOH gibt diese Verb. und CuO. Säuren entwickeln HCN, scheiden CuCN ab und lösen CuO. DUFAU.

β[2]) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — 1. $Cu(OH)_2$ (frisch gefälltes, RAMMELSBERG) wird mit wss. HCN übergossen. VAUQUELIN. — 2. $CuSO_4$-Lsg. wird durch HCN langsam gefällt. PAGENSTECHER. — 3. Das aus k. Lsgg. von Cuprisalzen durch KCN erhaltene feuchte $Cu(CN)_2$ verliert allmählich C_2N_2 und gibt dieses Salz. WÖHLER. GMELIN. — 4. Lsgg. von Cuprisalzen, z. B. normalem Acetat, werden durch HCN, KCN oder KCN,2CuCN gefällt. RAMMELSBERG (*Ann.* 28, (1838) 217). — Man wäscht und trocknet bei mittlerer Wärme. — Gelbgrüne, VAUQUELIN, zeisiggrüne, WÖHLER, Kristallkörner, oder nach PAGENSTECHER hellgrüne, durchsichtige, stark glänzende, u. Mk. prismatische Säulen. — Verliert bei 100° W. und C_2N_2 und wird unter Bewahrung der Kristallform zu CuCN. RAMMELSBERG. — Sd. W. färbt unter Verlust von C_2N_2 isabellgelb, WÖHLER, weiß, GMELIN (*Handb. organ. Chem.* 4. Aufl. **1**, (1848) 402). — KOH scheidet $Cu(OH)_2$ ab und gibt KCN,2CuCN, GMELIN; liefert ein blaues Filtrat, das sich beim Kochen unter Fällung von CuO entfärbt. RAMMELSBERG. Wss. NH_3 löst blau, SCHEELE (*Opusc.* 2, 148), unter Ausscheidung eines blauen Rückstandes. RAMMMELSBERG. Auch wss. $(NH_4)_2CO_3$ löst bei Mittelwärme, die übrigen Ammoniumsalze beim Erhitzen. WITTSTEIN.

— HNO_3 löst unter Entw. von HCN zu $Cu(NO_3)_2$. Rammelsberg. HCl entw. HCN. Pagenstecher, Rammelsberg, Gmelin, und löst in der Wärme zu einem Gemisch von CuCl und $CuCl_2$, Rammelsberg; auch k. konz. HCl löst braun, die Lsg. gibt mit W. einen weißen Nd. Gmelin. — Wss. KCN färbt anfangs unter vorzugsweiser Lsg. von CuCN gelb, löst dann auch $Cu(CN)_2$ unter Reduktion und Entw. von Cyan. Gmelin. — $CuSO_4$-Lsg. löst grün, Scheele; es ist weder Lsg. noch Färbung zu bemerken. Gmelin.

		Rammelsberg.	
Cu	49.272	49.731	49.731
CN	27.386	26.921	26.880
H_2O	23.342	23.348	23.389
$2CuCN,Cu(CN)_2,5H_2O$	100.000	100.000	100.000

		Rammelsberg.
3CuCN	70.588	70.334
$CN.5H_2O$	29.412	29.666
$Cu_3(CN)_4,5H_2O$	100.000	100.000

d) *Cupricyanid.* $Cu(CN)_2$, *mit* H_2O. — Wegen der leichten Zersetzlichkeit ist über Zus. und Eigenschaften wenig bekannt. Nur wasserhaltig dargestellt. — 1. Aus $CuCO_3$ und wss. HCN. Scheele. — 2. Man behandelt frisch gefälltes $Cu(OH)_2$ mit HCN. Lallemand. So soll nach Dufau $2CuCN,Cu(CN)_2,H_2O$ entstehen. — 3. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ wird durch HCN gefällt. Pagenstecher. — 4. Man fällt die k. Lsg. eines Cuprisalzes mit nicht überschüssigem KCN. Scheele. Der Nd. ist nach Lallemand ein Gemenge von KCN,4CuCN und $4CuCN,Cu(CN)_2$. — 5. Bei der Titration des Cu mit KCN entsteht überwiegend dieses Salz. Beringer u. Hutchin (*Eng. Min. J.* **62**, 390; *Chem. Ztg.* **20**, (1896) *Rep.* 283). — 6. Man gießt $CuCl_2$-Lsg. auf $Zn(CN)_2$. Varet (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1080). — 7. Erscheint mitunter als gelbgrünes Häutchen an der Cu-Anode bei Elektrolyse von KCN-Lsg. A. Löb (*Z. Elektrochem.* **12**, (1906) 88). — Braungelber Nd., Scheele, der bei gewöhnlicher Temp. schnell in $2CuCN,Cu(CN)_2$, beim Erwärmen unter reichlicher Entw. von C_2N_2 in CuCN übergeht, Gmelin. Reingrünes amorphes Pulver, das schon unter 100° reines C_2N_2 entwickelt und weißes CuCN hinterläßt. Lallemand. Wss. NH_3 bildet $Cu(OH)_2,4NH_3$ und $2NH_4CN,Cu(CN)_2$. Beringer u. Hutchin. — KJ, Stärkekleister, Cyanin, Brasilin, p-Phenylendiamin, Guajakol, Aloin und (in der Wärme) Indigo werden in Lsg. durch Cuprisalze in Ggw. von HCN stärker oxydiert als durch die Salze allein. Schaer (*Schweiz. Wchschr. f. Pharm.* **1868**, 125; *Pharm. Viertelj.* **1869**, II; *Ber.* **2**, (1869) 730; **3**, (1870) 21; *Arch. Pharm.* **239**, (1901) 615).

B. *Kupfercyanid-Ammoniake.* — Von den in älterer Zeit beschriebenen Verbb. ist nur die Formel von $CuCN,NH_3$ sicher. Diese Verbb. und die Doppelverbindungen mit NH_4CN und KCN müssen als komplexe Salze aufgefaßt werden. Treadwell u. von Girsewald (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 85).

a) *Cuprocyanid-Ammoniak.* $CuCN,NH_3$. — 1. Man leitet über ständig aufgerührtes CuCN trocknes NH_3, das unter Erwärmung absorbiert wird. Schiff u. Bechi (*Ann.* **138**, (1866) 29). — 2. Man löst CuCN in h. NH_3 und läßt erkalten. Schiff u. Bechi. — 3. Entsteht vielleicht neben $2CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$ beim Erhitzen von 350 ccm einer ammoniakalischen Lsg. von 21 g $CuCl_2,2H_2O$, 3 g NH_4Cl und 27 g KCN auf 160° bis 170°. Erhitzt man auf 140° bis 145°, so sind tiefblau gefärbte Kristalle den weißen beigemischt. Malmberg (*Arch. Pharm.* **236**, (1898) 259). — 4. Bequemer durch Kochen von CuCN mit wss. NH_3 unter Luftabschluß oder Kochen von Kaliumcuprocyaniden mit W. unter Luftabschluß und Einleiten von NH_3 bis zur Lsg. des zuerst ausgeschiedenen CuCN. Treadwell u. von Girsewald. — 5. Man füllt in ein H enthaltendes Einschmelzrohr $NH_4CN,2CuCN,H_2O$ und konz. wss. NH_3, erhitzt einige Stunden auf 140° bis 150°, läßt langsam erkalten, öffnet, preßt, saugt sofort ab und wäscht mit abs. A. und Ae. Treadwell u. von Girsewald. — Weißes Pulver nach 1) oder lange federförmig vereinte Nadeln nach 2), Schiff u. Bechi; farblose, gestreifte häufig verzwillingte Kristalle mit starker Doppelbrechung; die Auslöschung bildet mit der Streifung

einen Winkel von 45° und geht parallel mit der Zwillingsnaht. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. — An trockner Luft unveränderlich, wird an feuchter, namentlich wenn es etwas überschüssiges NH_3 enthält, bald violett. SCHIFF u. BECHI. Sehr wenig beständig. Zerfällt nach dem Auswaschen mit wenig k. W. und Trocknen bei gewöhnlicher Temp. zu einem weißen, nach NH_3 riechenden Pulver, das bei längerem Liegen an der Luft verschiedene Färbungen annimmt. MALMBERG. — Unl. in A. und Ae., fast unl. in k. W., ll. in wss. NH_3 bei Abwesenheit von O — in heißem farblos, SCHIFF u. BECHI; NH_3 gibt gefärbte Verbb. MALMBERG. — Sd. W. zers. (allmählich, SCHIFF u. BECHI) vollständig in NH_3 und CuCN, das sich (durch B. von $2CuCN,Cu(CN)_2$?) braun färbt. Auch Säuren und NaOH zers. — Die Lsg. in NH_3 färbt sich an der Luft sehr schnell tiefblau und (bedeckt sich mit talkartigen violetten Blättchen, die beim Erkalten die ganze Fl. erfüllen, SCHIFF u. BECHI) scheidet bald schwere, blaue Nadeln ab, die nach längerem Stehen unter Verlust von NH_3 grün werden; beim Kochen an der Luft erscheinen an der Oberfläche der Lsg. blaßviolette Blättchen, die nach SCHIFF u. BECHI ein Gemenge dieses Salzes mit wechselnden Mengen $Cu(CN)_2,2NH_3$ sind; vgl. a. b, ε). — H_2S schwärzt das feste Salz sofort. TREADWELL u. VON GIRSEWALD.

		MALMBERG.		Berechnet von TREADWELL.	TREADWELL u. v. GIRSEWALD.		SCHIFF u. BECHI.	
Cu	59.51	60.51	60.45	59.60	59.57	59.52	59.6	59.3
CN	24.49	24.17	24.51	24.41				
NH_3	16.01	14.62	15.4	15.99	15.87			
$CuCN,NH_3$	100.01	99.30	100.36	100.00				

Die Analysen machen infolge der leichten Zersetzlichkeit keinen großen Anspruch auf Genauigkeit; die Zahlen stammen von je 3 Proben zweier Präparate. Ob die Verb. dieselbe wie die von SCHIFF u. BECHI ist, sei dahingestellt. MALMBERG.

b) *Cuprocupricyanid-Ammoniake.* — *Uebersicht*: α) $4CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3$, S. 1016. — β) $4CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$, S. 1017. — γ) $4CuCN,Cu(CN)_2,6NH_3$, S. 1018. — δ) $2CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3$, S. 1018. — ε) $2CuCN,Cu(CN)_2,3NH_3$, S. 1018. — ζ) $2CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$, S. 1020. — η) $2CuCN,Cu(CN)_2,6NH_3$, S. 1020. — ϑ) $CuCN,Cu(CN)_2,NH_3$, S. 1021. — ι) $CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3$, S. 1021.

α) $4CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3$ *bzw.* $[Cu_2(CN)_3(NH_3)]_2Cu$. α¹) *Wasserfrei.* — Man verreibt $[Cu_2(CN)_3(NH_3)]NH_4$ (vgl. S. 1023) mit der äquivalenten Menge $Cu(C_2H_3O_2)_2$, wäscht das braungrüne Pulver mit W., A. und Ae. und trocknet über $CaCl_2$. — Braunes amorphes Pulver. Unl. in W., A. und Ae. L. in wss. NH_3; beim Abkühlen scheiden sich an NH_3 reichere Salze aus, die bei weiterem Erwärmen und Eindampfen wieder Salz b, α) geben. Sd. Säuren und Alkalien zersetzen. TREADWELL u. VON GIRSEWALD.

	TREADWELL u. VON GIRSEWALD. Berechnet.	Gefunden.
Cu	62.55	62.28
NH_3	6.72	6.84

α²) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Wahrscheinlich das cuprocyanure de cuivre ammoniacal von MONTHIERS (*J. Pharm.* [2] **11**, (1847) 257), für das er 2 At. H mehr angibt als diese Formel verlangt. [Vgl. a. MILLS auf S. 1019 unter $2CuCN,Cu(CN)_2,3NH_3$ (Umwandlungsprod.).] — Man fällt $CuSO_4$ mit $NH_4CN,2CuCN$, wäscht und trocknet in der Luftleere. — Gelber Nd., der sich unter Entw. von CN grün färbt. Säuren zers., Aetzalkalien entwickeln NH_3. MONTHIERS. Vgl. a. S. 1020, oben.

	Berechnet von GMELIN.		MONTHIERS.
5Cu	320	60.38	59.5
6C	72	13.58	13.9
8N	112	21.13	21.8
10H *)	10	1.89	1.7
O	16	3.02	3.1
$4CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3,H_2O$	530	100.00	100.0

*) Siehe oben.

β) $4CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$ *bzw.* $[Cu_2(CN)_3(NH_3)_2]_2Cu$. β[1]) *Wasserfrei.* — 1. Man erhitzt Salz β[2]) mit einer Mischung gleicher Vol. der nicht zu verd. Lsgg. von NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ etwa eine Stunde lang zum Sieden, vermeidet durch zeitweiligen Zusatz von etwas wss. NH_3 braune Abscheidungen, läßt erkalten und wäscht mit k. Wasser. HILKENKAMP (*Ann.* **97**, (1856) 221). — 2. Man kocht $NH_4CN,2CuCN,H_2O$ anhaltend mit wss. NH_3 und filtriert heiß. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. — 3. Beim Kochen der Kaliumcuprocyanide mit wss. NH_3 an der Luft bilden sich meist blaue Nadeln von $2Cu(CN),Cu(CN)_2,4NH_3$, die aber bei längerem Sieden NH_3 abspalten und dieses Salz an der Oberfläche der Fl. ausscheiden. Wird oft als Zwischenprodukt bei der Behandlung von Ammonium- und Kaliumcuprocyaniden mit NH_3 erhalten. Die unter B, a) und B, b, γ) erwähnten von SCHIFF u. BECHI erhaltenen violetten Blättchen sind jedenfalls dieses Salz. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. — Blaue glänzende; HILKENKAMP, violette dünne glatte rhombische Blättchen; am häufigsten (100), wahrscheinlich mit (111) und (010); (011):(011) = 113.6°, (011):(010) = 123.2°; stark spaltbar parallel (100). Pleochroismus und Doppelbrechung sehr schwach; Absorption $e > b$. Auf (100) tritt eine negative Bisektrix auf; optische Achsenebene parallel (010) $g > V$. — Trocken sehr beständig. Steht es länger in der Mutterlauge von 3), so verliert es NH_3 vollständig und gibt perlmutterartig flimmernde Blättchen von reinem Kaliumcuprocyanid. — L. in konz. wss. NH_3 zu einer tiefblauen Fl., die blaue glänzende Nadeln ausscheidet. Sd. Säuren und Alkalien zersetzen. TREADWELL u. VON GIRSEWALD.

			HILKENKAMP. nach 1)		TREADWELL u. VON GIRSEWALD. 2)	3)
5Cu	318	58.59	58.29	58.14	58.55	58.42
$4NH_3$	68	12.57	12.35	12.98	12.68	12.56
6CN	156	28.84	28.79	28.67	28.82	
$4CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$	542	100.00	99.43	99.79	100.05	

Die HILKENKAMP'schen Zahlen erscheinen wenig wahrscheinlich, wenn man erwägt, daß das blaue Salz durch Aufnahme von NH_3 aus dem grünen entsteht und letzteres kein Kristallwasser enthält; auf ähnliche Weise wie nach 1) entsteht Salz ϑ). MALMBERG. Nach Darst. 1) bildet sich $2CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$. HILKENKAMP fand einen zu hohen Gehalt an NH_3, da bei dem Digerieren auf dem Wasserbade mit konz. HCl der größte Teil des C_2N_2 sich in CO und NH_3 spaltet und letzteres als Platindoppelsalz mitgewogen wurde. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. HILKENKAMP hat aber auch durch Zers. mit verd. H_2SO_4 das CuCN bestimmt und 66.90 % gef. (ber. 66.10 %); während $2CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$ nur 49.45 % CuCN entspricht. P.

β[2]) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Man versetzt wss. HCN mit einer ammoniakalischen Lsg. von $Cu(OH)_2$ bis der Geruch des NH_3 vorwaltet, erhitzt zum Sieden und setzt dieses unter Zusatz der Cu-Lsg. fort, bis diese nicht mehr entfärbt wird, filtriert, sobald flimmernde Blättchen erscheinen, läßt erkalten, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft und über $CaCl_2$. Auf dem Filter bleibt eine große Menge, oft mit einigen Kristallen von β[1]) untermischt, zurück. Sie dient vorteilhaft zur Darst. von β[1]). HILKENKAMP (*a. a. O.*, 218). So entsteht Verb. ε). MALMBERG. — Grüne, stark glänzende, rektanguläre Blättchen. Unl. in k. W. Sd. W. gibt eine braune voluminöse M., ebenso Erhitzen der feuchten Verb. auf 100°, während die trockne dabei nicht zers. wird. Verd. k. Säuren scheiden CuCN aus und lösen $Cu(CN)_2$. Kalte Aetzalkali- und Alkalikarbonat-Lsgg. werden blau; Aetzalkali zersetzt das CuCN, welches beim Kochen braun und in CuO verwandelt wird. Beim Kochen mit Alkalikarbonat entsteht ein brauner Nd.; beim Erkalten kristallisiert β[1]). Wss. NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ lösen besonders beim Erwärmen; die Lsgg. scheiden beim Erkalten teils das unveränderte Salz, teils, besonders nach längerem Kochen, die Verb. β[1]) aus. HILKENKAMP.

	Berechnet.	Hilkenkamp. Gefunden.	
Cu	54.94	54.25	54.48
CN	27.04	27.46	27.15
NH_3	11.79	11.70	11.43
CuCN	61.97	60.85	

γ) $4CuCN,Cu(CN)_2,6NH_3$. — Man kocht CuCN längere Zeit mit wss. NH_3 unter Luftzutritt und zeitweisem Ersatz des verdampfenden NH_3 und läßt erkalten. Scheidet sich neben violetten Blättchen aus, die leicht abzuschlämmen sind. Kocht man nur so lange, bis die blau gewordene Fl. sich mit Kristallen zu bedecken anfängt, so erhält man beim Erkalten violette glänzende Blättchen, die wechselnde Gemenge von 1 Mol. $Cu(CN)_2,2NH_3$ mit 4 bis 10 Mol. $CuCN,NH_3$ sind. (Vgl. dazu Salz β[1]). — Dunkelgrüne stark glänzende tetragonale Säulen. Schiff u. Bechi.

	Berechnet.		Schiff u. Bechi. Gefunden.
5Cu	317.0	55.2	55.15
$6NH_3$	120.0	17.7	17.4

δ) $2CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3$. δ[1]) *Wasserfrei.* — Man kocht das fein zerriebene grüne, 3 Mol. NH_3 enthaltende Salz ε) mit W. allein oder mit W., dem wenig NH_3 zugesetzt ist, so lange, bis eine filtrierte Probe beim Erkalten rein violett gefärbte Kristalle ausscheidet. Man hat sehr beträchtliche Verluste, da ein großer Teil von Salz ε) bei dem Verf. in eine unl. braunschwarze M. übergeht. Ist die Menge des NH_3 falsch, so erhält man ein Gemisch von violetten mit grünen bzw. weißen Kristallen. — Violette luftbeständige Kristalle. Wss. NH_3 führt je nach der Konzentration in grünes oder blaues Cuprocupricyanid-Ammoniak (Verbb. ε) und ζ)) über. Malmberg (*Arch. Pharm.* **236**, (1898) 256).

		Malmberg.	
Cu	57.88	57.77	57.90
CN	31.74	31.45	31.41
NH_3	10.38	10.14	10.41
$2CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3$	100.00		

Jede Best. wurde an einer besonderen Probe ausgeführt, so daß die Ergebnisse nicht addierbar sind.

δ[2]) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man fällt Cuprisalz-Lsg. durch NH_4CN. — Unter reichlicher Entw. von NH_3 entsteht ein bläulich-grünes amorphes Pulver. Bei 100° entweichen W. und NH_3; bei höherer Temp. bildet sich schnell CuCN. Wl. in k. W. Durch sd. W. zers. in NH_3, CuCN und die lösliche Verb. $(NH_4)CN,2CuCN$. Dufau.

ε) $2CuCN,Cu(CN)_2,3NH_3$ *bzw.* $[Cu_2(CN)_4(NH_3)_3]Cu^{\cdot\cdot}$. — Diese Formel kommt sämtlichen grüngefärbten Cuprocupricyanid-Ammoniaken zu. E. Schmidt (*Arch. Pharm.* **236**, (1898) 246); Malmberg (*Arch. Pharm. a. a. O.* 248). Die Verb. ist vielleicht ein Gemenge. Schiff u. Bechi. — 1. Man versetzt ammoniakalische Lsg. von CuO — $CuSO_4$, E. Schmidt, Malmberg — mit KCN bis fast zur Entfärbung, läßt — in offenen Gefäßen, E. Schmidt, Malmberg — stehen, saugt ab, wäscht mit wenig k. W., Mills (*Z. Chem.* **1862**, 245), trocknet zwischen Fließpapier und über $CaCl_2$. Malmberg. — 2. Aus sd. wss. HCN-Lsg. unter Zusatz einer Lsg. von $Cu(OH)_2$ in wss. NH_3 (Methode Hilkenkamp unter β[2]). Malmberg. — 3. Man versetzt $CuSO_4$-Lsg. mit wss. NH_3 bis zur Lsg. des basischen Salzes, leitet auf dem Wasserbade HCN bis zur beginnenden Kristallisation ein, versetzt noch warm mit A. oder läßt (weniger gut) erkalten, wäscht mit W. und trocknet an der Luft. Treadwell u. von Girsewald. — 4. Man läßt die Lsg. von $2CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3$ oder von $2CuCN,Cu(CN)_2$ in wss. NH_3 an der Luft freiwillig verdunsten. (Methode Dufau unter ζ). Malmberg. — 5. Man kocht CuCN längere Zeit mit starkem wss. NH_3 unter zeitweise erneutem Zusatz von NH_3. (Modifizierte Methode Schiff u. Bechi

unter η). Malmberg. — 6. Die Lsg. von CuCN oder Kaliumcuprocyaniden in wss. NH_3 gibt bei Luftzutritt ein blaues Salz, welches bei längerem Stehen in der Lsg., noch schneller an der Luft, NH_3 verliert und diese Verb. liefert. Treadwell u. von Girsewald. — 7. Wird eine, wenig freies NH_3 enthaltende Lsg. von $NH_4Cl,CuCl_2$ und KCN auf 140° bis 145° erhitzt (s. S. 1022 Methode Fleurent bei D, a) und S. 1021, Verb. ϑ)), so erhält man beim Erkalten weiße Kristalle, die mit wenigen tiefblau gefärbten durchsetzt sind. Die Mutterlauge gibt grüne Blättchen im Gemenge mit etwas weißem Pulver, nach dem Umkristallisieren aus NH_3 nur Salz ε). Die grünen Kristalle entstehen schon beim Stehen einer Lsg. von 21 g $CuCl_2,2H_2O$, 3 g NH_4Cl und 27 g KCN in 350 ccm schwachem NH_3, oder wenn die stark ammoniakalische Lsg. erwärmt wird. Malmberg.

Tiefgrüne, E. Schmidt, Malmberg, Treadwell und von Girsewald — blaue, Mills — glänzende rhombische Nadeln mit (111), (100), (010); (011) : (0$\bar{1}\bar{1}$) = 100.0°, (011) : (010) = 130.0°, (101) : ($\bar{1}$01) ca. 94°; etwas gestreift; ziemlich gut spaltbar parallel (010); Kanten meist unscharf. Zeigt wunderschönen Pleochroismus, parallel c) grün, parallel b) blau. — An der Luft sehr beständig. — Bei 120° entweicht NH_3 völlig, bei 140° wird die Verb. weitergehend zersetzt. Treadwell u. von Girsewald. — Beim Erwärmen mit W. entweichen unter 40° NH_3 und HCN unter Zurücklassen von CuO und CuCN. Aus der heiß filtrierten Lsg. setzen sich *blauviolette* metallisch glänzende Kristalle (1) ab, deren Pulver stark elektrisch ist und die nicht unzers. umkristallisiert werden können. Ihre Mutterlauge liefert an einem warmen Orte isomere *grüne* Nadeln (2), die auch durch w. W. zers. werden. Mills. Sd. W. zers. wenig, Treadwell u. von Girsewald; scheidet unter Entw. von NH_3 ein braunschwarzes Pulver ab (vgl. a. S. 1018); die heiß filtrierte Lsg. gibt beim Erkalten glänzende, je nach der Dauer des Erhitzens mehr oder minder intensiv violette Blättchen, die durch Auflösen in h. starkem wss. NH_3 in einer Druckflasche in eine blau gefärbte Verb. (s. ζ) auf S. 1020) übergehen. Malmberg. — Nimmt NH_3 unter B. der Verb. mit 4 Mol. NH_3 auf. E. Schmidt; Malmberg. — L. in wss. NH_3 und daraus — aus h. verd., Malmberg — umkristallisierbar. Treadwell u. von Girsewald. Gelegentlich mischen sich beim Umkristallisieren einige violette Blättchen (s. δ') auf. S. 1018) bei. Malmberg. — Unl. in A. und Ae. H_2S zers. Treadwell u. von Girsewald. Alkalien — auch Alkalikarbonate, Malmberg — und Säuren — verd. Mineralsäuren, Malmberg — zersetzen, letztere unter Abscheidung von CuCN und Entw. von HCN. Treadwell u. von Girsewald; Malmberg.

		Malmberg.							
		nach 1)			nach 2)		nach 4)		
		1.	2.	3.	1.	2.	1.	2.	3.
Cu	55.02	54.94	55.05	54.93	54.80	55.03	54.85		55.05
CN	30.18	30.03	30.04	30.15	30.10	29.85	29.90	29.95	29.80
NH_3	14.80	14.98	15.00	14.76	14.76	14.72	15.0		14.61
$2CuCN,Cu(CN)_2,3NH_3$	100.00								

Malmberg.					
nach 5)		nach 7)			
1.	2.	1.	2.	3.	4.
54.82		55.03		55.02	
30.25	30.12	30.09	30.30	30.0	30.07
14.70		14.76	14.85	15.04	14.80

	Berechnet.		Treadwell u. von Girsewald. Gefunden.				
			nach 3)			nach 6)	
Cu	55.11	54.91	54.73	54.67	54.83	54.52	54.61
C	13.86	13.33				13.61	
N	28.39	28.34	28.20				
H	2.63	2.87				2.63	
NH_3	14.79	14.79	14.79			14.66	14.61

Mills findet in den *Umwandlungsprodukten* (1) 59.91, (2) 59.04 % Cu, (1) 13.63, (2) 13.96 % C,

(1) 23.70, (2) 24.6 % N, (1) 2.55, (2) 2.43 % H. — Der ursprüngliche blaue Nd., den Mills erhielt, dürfte mit der Verb. $2CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$ identisch sein. Malmberg.

Von Malmberg wurde für jede einzelne Best. eine besondere Probe genommen, so daß die wie oben zusammengezogenen Ergebnisse nicht gut addierbar sind. Die Zahlen unter 3 nach 1) stammen von einem früher von Zwenger u. Denner vermutlich nach 1) dargestellten Präparat. Die Zahlen unter 1 u. 2 nach 4) wurden von einem aus $2CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3$ dargestellten, die unter 3 von einem aus $2CuCN,Cu(CN)_2$ gewonnenen Prod. erhalten. Die Zahlen unter 1 u. 2 nach 7) stammen von einem bei 140° bis 145° gebildeten, die unter 3 u. 4 von einem durch Erwärmen entstandenen Prod. — Treadwell u. von Girsewald geben an, daß nach 3) dargestelltes Salz nach Hilkenkamp $4CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3,2H_2O$; nach 6) dargestelltes grünes Salz nach Schiff u. Bechi $4CuCN,Cu(CN)_2,6NH_3$, nach Dufau $2CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$ sei, und daß durch Austreiben von NH_3 aus dem blauen Salze erhaltenes grünes nach Fleurent die Zus. $4CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3,3H_2O$ habe. — Die Zahlen der Zersetzungsprodukte bei Mills stimmen bis auf N und H gut mit denen von Monthiers unter b, α^2).

ζ) $2CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$ *bzw.* $[Cu_2(CN)_4(NH_3)_4]Cu^{\cdot\cdot}$. — Sämtliche früher dargestellten blauen Verbb. haben diese Zus. Malmberg; Treadwell u. von Girsewald. — 1. Man erhitzt das Salz mit 3 Mol. NH_3 mit einer Mischung gleicher Volumteile nicht zu verd. Lsgg. von $(NH_4)_2CO_3$ und NH_3 einige Stunden in Druckflaschen im Wasserbade, läßt erkalten, wäscht mit k. W. und macht lufttrocken. Malmberg (*a. a. O.* 257). — 2. Man fällt die konz. Lsg. von Salz ε) in wss. NH_3 mit Alkohol. Treadwell u. von Girsewald. — 3. Man läßt die stark ammoniakalische Lsg. von 21 g $CuCl_2,2H_2O$, 3 g NH_4Cl und 27 g KCN in 350 ccm in der Kälte stehen. Malmberg. — 4. Man läßt $NH_4CN,2CuCN,H_2O$ mit wss. NH_3 an der Luft stehen. Treadwell u. von Girsewald. — 5. Man läßt die himmelblaue ammoniakalische Lsg. von $2CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3$ freiwillig verdunsten. Dufau. Vgl. a. Darst. 4) von ε) und ι). — 6. Man läßt die Lsg. von $2CuCN,Cu(CN)_2$ in wss. NH_3 an der Luft stehen. Dufau. — 7. Man läßt HCN auf in W. fein verteiltes CuO wirken. Dufau. — 8. Aus dem Salz mit 6 Mol. NH_3 durch Verlust von NH_3 an der Luft. Schiff u. Bechi. — Tiefblaue, Malmberg, — grünlichviolette, Schiff u. Bechi; grüne metallglänzende prismatische Nadeln, Dufau, die aber nach Malmberg, sowie nach Treadwell u. von Girsewald aus Salz ε) bestehen — lange in der Längsrichtung gestreifte Nadeln (nach 2) himmelblaues Kristallmehl), die fast gerade auslöschen und leicht Kristallskelette bilden; parallel der Streifung hellblau, senkrecht dazu dunkelblau; senkrecht dazu ist ein Achsenkreuz sichtbar, das durch die Eigenfarbe stark gestört wird, $S > V$. Treadwell u. von Girsewald. — An der Luft — beständig, Dufau — geht leicht unter Grünlichfärbung NH_3 fort. Malmberg. Sehr leicht in Salz ε) verwandelt, dem es in seinen Rkk. vollständig gleicht. Treadwell u. von Girsewald. — Unl. in W. Dufau. Löst man die Verb. in h. verd. NH_3, so scheidet sich beim Erkalten Salz ε) ab. Malmberg.

			Malmberg.				Treadwell u. von Girsewald.		
		nach 1)		nach 3)			nach 2)		3)
Cu	52.43	52.35	52.56	52.51		52.52	53.29	53.16	52.38
CN	28.77	28.71	28.65	28.75	28.63	28.67	28.20		
NH_3	18.80	17.92	18.13	18.24	18.14	18.79	17.34	17.27	18.77
$2Cu(CN),Cu(CN)_2,4NH_3$	100.00					99.98	98.83		

Die Zahlen Malmbergs nach 1) sind aus 6 Präparaten verschiedener Darst. gleich nach dem Lufttrockenwerden erhalten; die nach 3) rühren von 5 Bestimmungen her, so daß eine Addition nicht gut angängig ist. Einem blauen Salze geben Schiff u. Bechi, sowie Hilkenkamp die Formel $4CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$; Dufau $2CuCN,Cu(CN)_2,6NH_3$; Fleurent $NH_4CN,4CuCN,2NH_3,3H_2O$.

η) $2CuCN,Cu(CN)_2,6NH_3$. — 1. Aus der w. ammoniakalischen Lsg. des Salzes mit 4 Mol. NH_3 oder von $2CuCN,Cu(CN)_2$ oder $4CuCN,Cu(CN)_2$ unter Durchleiten von NH_3 beim Abkühlen. Dufau. — 2. Setzt sich zuweilen beim Erkalten ab, wenn CuCN mit sehr überschüssigem wss. NH_3 längere

Zeit gekocht hat. SCHIFF u. BECHI. — Blaue Nadeln und Blättchen, die an der Luft unter Verlust von NH_3 grün werden. DUFAU. SCHIFF u. BECHI.

Diese blauen Kristalle dürften mit der Verb. ζ) (mit 4 Mol. NH_3) identisch sein. MALMBERG. — Vgl. Darst. 5) von ε).

ϑ) $2[CuCN,Cu(CN)_2,NH_3],3H_2O$. — Nach MALMBERG $2CuCN,Cu(CN)_2,3NH_3$. — Aus der Mutterlauge von $NH_4CN,4CuCN,2NH_3$ schießen an der Luft unter Entw. von NH_3 grüne, rektanguläre, sehr beständige Blättchen von bisweilen 1 qcm Fläche an. — Ueber 100° zers. Unl. in W. L. in wss. NH_3; aus der Lsg. unverändert abgeschieden. Kalte verd. Säuren bilden HCN und CuCN. FLEURENT (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1061).

		FLEURENT.
Cu	51.00	50.80
CN	31.32	31.09
NH_3	6.82	6.80
H_2O	10.86	
$2[CuCN,Cu(CN)_2,NH_3],3H_2O$	100.00	

ι) $CuCN,Cu(CN)_2,2NH_3,H_2O$. — Ist die richtige Formel für die nach dem Verf. von DUFAU erhaltene Verb, welches angeblich die Formel $2CuCN,Cu(CN)_2,4NH_3$ besitzt. BOUVEAULT. — Wenn man das Na-Salz des Methylpropionylacetonitrils mit alkoh. $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. behandelt, erhält man einen amorphen, weißen (CuCN), bald schmutzigrosa werdenden Nd., ein Cu-reiches Gemenge. Man löst in wss. NH_3 und läßt verdunsten. — Grüne quadratische Nadeln. Zers. sich bei 100°. Heißes konz. wss. NH_3 löst und gibt beim Erkalten blaue Flittern, die an der Luft wieder zurückverwandelt werden. BOUVEAULT (*Bull. soc. chim.* [3] 4, (1890) 640).

	Berechnet.		BOUVEAULT. Gefunden.		
Cu	51.21		51.7	52.2	
C	14.51	14.32	14.02		
N	28.22				27.55
H	2.82	3.22	2.67		

C. *Ammoniumcuprocyanide.* a) $NH_4CN,2CuCN$. — Wird von MONTHIERS erwähnt. — α) *Wasserfrei.* — Man läßt die Lsg. von CuCN in wss. NH_4CN freiwillig verdunsten. SCHIFF u. BECHI. So wird Salz β) erhalten. TREADWELL u. VON GIRSEWALD.

β) $NH_4CN,2CuCN,H_2O$ *bzw.* $[Cu_2(CN)_3H_2O]NH_4$. — 1. Man übergießt frisch gefälltes CuCN mit wss. HCN, sättigt bei Wasserbadtemperatur mit NH_3, filtriert und läßt erkalten. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. Behandelt man CuCN mit den ber. Mengen von wss. NH_3 und HCN, so erhält man aus der tiefroten Lsg. Kristalle, die entweder Zersetzungsprodukte oder Gemische zweier Salze sind. VON DER FORST (*Beitr. z. Kenntnis der Doppelcyanide des Cu und Hg. Dissert., Würzburg* **1904**, 38). — 2. CuCN wird mit einem starken Ueberschuß von NH_4CN behandelt. Man konzentriert die Lsg. auf dem Wasserbade, so daß NH_4CN entweicht und trocknet die Kristalle zwischen Fließpapier. Ueberschuß von NH_4CN ist wesentlich. VON DER FORST — 3. Man leitet HCN in wss. NH_3, in dem frisch gefälltes, mit W. gewaschenes $Cu(OH)_2$ suspendiert ist, bis die anfangs ausgeschiedenen grünen Nadeln sich wieder zu einer farblosen, fast klaren Fl. gelöst haben, dampft ab und kristallisiert aus W. um. Aehnlich will DUFAU Salz β) erhalten haben. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. — Farblose, wasserklare prismatische Nadeln, VON DER FORST; glasglänzende trikline, sehr stark doppelbrechende und nach zwei Flächen vollkommen spaltbare Kristalle. Die Ebene der optischen Achsen liegt ungefähr parallel der einen Spaltfläche. Trocken sehr beständig. Feucht entstehen leicht gefärbte Cuprisalze. Bei 100° entweicht W., bei 120° auch NH_4CN, zuletzt scheidet sich Cu ab. —

Löslich in W., schwerer in A. Säuren und Alkalien zers. Wss. NH_3 gibt beim Erhitzen unter Luftabschluß im Rohr $CuCN,NH_3$; bei einmaligem Uebergießen mit konz. wss. NH_3 unter Luftabschluß wird H_2O durch NH_3 ersetzt. TREADWELL VON GIRSEWALD.

		Von der Forst.		
NH_4	7.49	7.60	7.32	
Cu	52.69	52.49	52.67	52.34
CN	32.36	32.39	32.49	31.91
H_2O	7.45	7.52	7.52	
$NH_4CN,2CuCN,H_2O$	99.99	100.00	100.00	

Analysen-Einzelheiten gibt VON DER FORST nur an für 7.32 u. 7.60 NH_4; 52.49, 52.67, 52.34 Cu. P.

	Berechnet.	Treadwell u. von Girsewald. Gefunden.		
		nach 1)		3)
NH_3	6.98	7.25	7.02	
Cu	52.70	52.70	52.49	
CN	32.36	32.04	32.38	32.42
H	2.51	2.53	2.53	2.40

Der gesamte Gehalt an H wurde durch Verbrennung ermittelt. TREADWELL u. VON GIRSEWALD.

b) $NH_4CN,CuCN$. — 1. Man läßt die Lsg. von CuCN in einem starken Ueberschuß von wss. NH_4CN an der Luft stehen oder engt die Mutterlauge von a, β) bei 70° etwas ein und filtriert sofort. VON DER FORST. — 2. Man behandelt in wss. NH_3 verteiltes CuO so lange mit HCN-Gas, bis die anfangs entstehenden grünen Kristalle (vgl. B, b, ζ) unter Entfärbung der Fl. wieder verschwinden und verdunstet vorsichtig zur Kristallisation. DUFAU. So entsteht Salz a, β). TREADWELL u. VON GIRSEWALD. — 3. Aus einer mit KCN hergestellten alten Verkupferungsflüssigkeit setzten sich violette Schuppen dieses Salzes ab, LALLEMAND (*Compt. rend.* 58, (1864) 750), die auch beim Eingießen von Cu-Lsg. in NH_4CN (vgl. KCN,CuCN) entstehen, und dann weiß sind, während die Violettfärbung von etwas Ferrocyanid herrührt. Nach SCHIFF u. BECHI ein Gemenge von $CuCN,NH_3$ mit $Cu(CN)_2,2NH_3$, welches sich durch Zers. eines Teils der HCN zu Ameisensäure und NH_3 bildet. — Farblose prismatische Nadeln. DUFAU. Rhombische Blätter, deren umgrenzende Formen neben der Basis noch je ein Makro- und Brachypinakoid sein dürften, von perlmutterartigem Glanze, bei langsamer Kristallisation mehr prismatisch, wasserklar und durchsichtig. W. zers. leicht. VON DER FORST. Bei 100° entweicht NH_4CN, in höherer Temp. entsteht CuCN. Kaltes W. löst wenig, sd. zersetzt. DUFAU. — Vergebliche Versuche zur Darst. von $3NH_4CN,CuCN$ vgl. Cu und K.

		Von der Forst.	
NH_4	13.50	13.20	13.78
Cu	47.55	47.61	47.23
CN	38.95	39.19	38.99
$NH_4CN,CuCN$	100.00	100.00	100.00

CN ist aus der Differenz ermittelt. Dest. mit HCl gibt etwas zu niedrige Werte. VON DER FORST.

D. *Ammoniumcuprocyanid-Ammoniake.* a) $NH_4CN,4CuCN,2NH_3,3H_2O$. — Die Formel ist wegen der Farbe des Salzes unwahrscheinlich. Es dürfte kein NH_4 enthalten. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. Vgl. S. 1019. — Man bereitet auf die bei D, c) beschriebene Art eine ammoniakalische Lsg., die in 350 ccm 21 g $CuCl_2$, 3.6 g NH_4Cl und 27.6 g KCN enthält, erhitzt im zugeschmolzenem Rohr 4 bis 5 Stunden auf 140° bis 145° und läßt bei Wintertemperatur oder in Eiswasser erkalten. — Blaue, lange Nadeln, zu kleinen Büscheln vereinigt. Verliert schnell NH_3. FLEURENT (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1060; **116**, (1893) 190).

		FLEURENT.
NH_3	10.90	9.90
Cu	51.50	51.20
CN	26.37	26.30
H_2O	11.23	
$NH_4CN,4CuCN,2NH_3 3H_2O$.	100.00	

b) $NH_4CN,2CuCN,NH_3$ *bzw.* $[Cu_2(CN)_3(NH_3)]NH_4$. — Man übergießt $NH_4CN,2CuCN,H_2O$ einmal mit konz. wss. NH_3 in einer Atmosphäre von H, preßt, saugt sofort ab und wäscht mit abs. A. und Ae. — Weißes Kristallmehl. Gibt sehr leicht NH_3 ab und verändert sich sehr schnell an feuchter Luft. TREADWELL u. VON GIRSEWALD.

		TREADWELL u. VON GIRSEWALD.
	Berechnet.	Gefunden.
NH_3	14.10	13.72
H	2.94	2.40
Cu	52.90	53.16
CN	32.48	32.31

c) $NH_4CN,2CuCN,3NH_3$. — Man versetzt die Lsg. von 15 g $CuCl_2$ mit überschüssigem wss. NH_3, dann mit der Lsg. von 3 g NH_4Cl, schließlich unter Abkühlen mit der von 22 g KCN, erhitzt die 200 bis 220 ccm Fl. 3 Stunden auf 125° bis 130° im geschlossenen Rohr und versetzt nach dem Oeffnen bis zur leichten Trübung mit verd. Essigsäure. • Andere Mengen der Komponenten, andere Temp. und Dauer des Vers. geben verschieden gefärbte Verbb. Bei Zusatz von überschüssigem, frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ zu frisch bereiteter, sd. NH_4CN-Lsg. und Abkühlen des Filtrats erhält man bald grüne, bald violette, bis 1 cm lange Nadeln. FLEURENT (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1045). In der angegebenen Konz. scheidet Essigsäure nichts aus. Dampft man auf dem Wasserbade ein, so erhält man ein durch W. zersetztes Salz mit 1.23 % NH_3. In konzentrierterer Lsg. werden in der Röhre weiße Kristalle von $CuCN,NH_3$ abgeschieden. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. — Farblose, hexagonale, beständige Blätter. Verliert über 100° das NH_3 und NH_4CN völlig. Unl. in k. W., wl. in sd. unzersetzt. L. in wss. NH_3 unter Bläuung bei Luftzutritt. Auch durch verd. HNO_3 oder H_2SO_4 entsteht CuCN. FLEURENT.

		FLEURENT.
NH_3	24.92	25.08
Cu	46.10	45.63
CN	28.60	28.83
$NH_4CN,2CuCN,3NH_3$	99.62[1])	99.54

[1]) Die Addition, die zu wenig ergibt, ist im Original nicht durchgeführt.

d) $NH_4CN,CuCN,NH_3,2H_2O$. — Setzt sich nach dem grünen Salz B, b, ε) aus der Mutterlauge von $NH_4CN,4CuCN,2NH_3$ in großen, glimmerartig schillernden Flittern ab. Erhitzen zers. in H_2O, NH_3, NH_4CN und CuCN, dem Cu beigemischt ist. Unl. in k. W.; durch sd. W. unter Entw. von NH_3 und B. von CuCN zersetzt. L. in wss. NH_3 unter schneller Blaufärbung der Fl. Säuren zers. in HCN und CuCN. FLEURENT (*Compt. rend.* **116**, (1893) 191).

E. *Cuproacetylidoxycyanid.* — Man läßt C_2H_2 auf die Lsg. von CuCN in wss. NH_3 wirken. — KCN,CuCN in reiner oder mit NH_3 versetzter Lsg. absorbiert C_2H_2 nicht merklich. — Kastanienbraungelber Nd. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 9, (1866) 391).

V. Kupfer, Kohlenstoff und Schwefel. *Uebersicht:*

rhodanid-Ammoniake. a) Cuprorhodanid-Ammoniak. α) $CuSCN,NH_3$, S. 1029. — β) $2CuSCN, 5NH_3$, S. 1029. — b) Cuprirhodanid-Ammoniake. α) Mit 2 Mol. NH_3, S. 1030. — β) Mit 4 Mol. NH_3, S. 1030. — γ) Mit 5 Mol. NH_3, S. 1031. — L. Ammoniumkupferrhodanide. a) $3NH_4SCN,2CuCN$, S. 1031. — b) Ammoniumcuprorhodanid, S. 1031. — c) Ammoniumcuprirhodanid, S. 1031. — M. Cuprirhodanid-Schwefelwasserstoff, S. 1032. — N. $4(NH_4)_2S_2O_3, NH_4SCN,CuSCN$, S. 1032.

A. *Schwefelkohlenstoff-Kupfer?* — Leitet man CS_2 über glühendes Cu, so wird nach Cluzel der C auf der Oberfläche des Cu abgeschieden, nach Berthollet, Thénard und Vauquelin verbindet sich der CS_2 als Ganzes mit Cu zu einer glänzend schwarzen M., die bei Behandlung mit HNO_3 Kohle hinterläßt.

B. *Kupfertrithiokarbonate.* — Ein Gemenge von $CuCO_2S$, $CuCOS_2$ und $CuCS_3$ bildet sich neben anderen Körpern im Anfange der Einw. von Alkalixanthogenat-Lsgg. auf Cuprisalz-Lsgg. Ragg (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 677).

a) *Schwefelkohlenstoff-Cuprisulfid.* — Cuprisalze geben mit wss. Schwefelkohlenstoff-Calciumsulfid einen dunkelbraunen Nd., l. im Ueberschuß von CaS dunkelbraun, nach dem Trocknen schwarz. Er entwickelt bei der Dest. CS_2, dann S und hinterläßt Cu_2S. Berzelius.

b) *Ammoniumcuprotrithiokarbonat.* $(NH_4)CuCS_3$. — Früher von K. A. Hofmann als *Cupritrithiokarbonat-Ammoniak* $CuCS_3,NH_3$ angesprochen. — 1. Man mischt kalt gesättigte $CuSO_4$-Lsg. mit dem doppelten Vol. von 10%ig. wss. NH_3, kühlt auf 10° ab, fügt CS_2 in etwas mehr als der theoretischen Menge hinzu und schüttelt kräftig durch. — 2. Man versetzt konz. Lsg. von CuCl in HC mit einem starkem Ueberschuß von 10%ig. wss. NH_3, kühlt mit Eis und schüttelt mit CS_2 kräftig durch. Beste Ergebnisse nach K. A. Hofmann u. Höchtlen (*Ber.* **36**, (1903) 1146) folgendermaßen: Man löst 20 g CuCl in der gerade hinreichenden Menge rauchender HCl, versetzt unter Eiskühlung mit 500 ccm konz. wss. NH_3, schüttelt bei 0° mit 55 g CS_2 und läßt 6 Tage bei 0° stehen. — Nach 2 bis 3 Tagen entstehen nach 1) und 2) zuerst Klumpen von mkr. braunroten Haaren, die beim Versuch des Isolierens in CuS übergehen, nach zweitägigem Stehen in der Fl. aber verschwinden unter B. grüner Kristalle. Man dekantiert und spült mit wss. NH_3, A., Ae. — Grüne, metallglänzende, dicke, zu Drusen vereinte, undurchsichtige Täfelchen mit trapezoiden Umrissen. Unl. in k. W., swl. in h. W. mit schwach gelblicher Farbe. Swl. in starkem wss. NH_3. L. in NaOH braun unter Abscheidung braunschwarzer Flocken. Die Mutterlauge von 1) ist intensiv rotbraun und färbt die Haut braun. Essigsäure gibt Cu_2CS_3,S. K. A. Hofmann (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 274). — Vgl. auch das analoge Kaliumsalz.

	Berechnet.	Hofmann. Gefunden.		
Cu	33.51	33.77	33.32	
C	6.40	6.02		
S	51.06	50.75	50.52	51.36

c) *Geschwefeltes Cuprotrithiokarbonat* (?). Cu_2CS_3,S. — Man behandelt die grüne Verb. B, b) bei Luftabschluß 4 Tage mit 60%iger Essigsäure und wäscht mit A., Ae. und CS_2. — Grünstichige, bronzefarbenglänzende, undurchsichtige Kristalle. Unl. in k. W. L. in verd. h. NaOH braungelb, später brauner flockiger Nd. K. A. Hofmann.

	Berechnet.	Hofmann. Gefunden.
Cu	47.36	48.40
S	48.12	47.69

d) *Cuprosulfidcuprotrithiokarbonat.* $Cu_2S,2CuCS_3$ bzw. $Cu_4C_2S_7$. — Man behandelt $KCuCS_3$ in der Eiskälte mit $NaHSO_3$-Lsg., bis die grüne Farbe in eine bronzene übergegangen ist, und wäscht mit W., A., Ae. und CS_2. — Lebhaft bronzeglänzende, sechsseitige Täfelchen. Unl. in k. W. Durch wss. NH_3 entsteht allmählich ein dunkler Nd. und eine blaue Lsg. Kalte verd. HCl wirkt fast gar nicht. K. A. Hofmann u. Höchtlen (*Ber.* **36**, (1903) 1147).

		Hofmann u. Höchtlen.		
				Mittel.
Cu	50.60	51.17	50.46	50.81
S	44.63	44.65	44.17	44.41
C	4.77	5.05		5.05
$Cu_4C_2S_7$	100.00			100.27

C. *Derivate des Cuproacetylid.* a) *Cuproacetylidsulfid.* — Man schüttelt Cu_2O,C_2H_2 mit überschüssigem wss. H_2S in der Kälte. Die M. schwärzt sich unter Entw. von etwas C_2H_2 und B. von etwas Cu_2S, welches nicht zu entfernen ist. — Sd. HCl entwickelt H_2S und C_2H_2. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [4] 9, (1866) 391). — Dieselbe Verb. (oder Cuprisulfid-Acetylen?) entsteht vielleicht bei Einw. von feuchtem H_2S-haltigem C_2H_2 auf Cu und seine Legierungen. N. Caro (*Verhandl. Ver. Gewerbfl.* **1906**, 263).

b) *Cuproacetylidsulfit.* — Man behandelt mit etwas NH_3 versetzte Ammoniumcuprosulfit-Lsg. mit C_2H_2. Durch einstündiges Digerieren von Cu_2O,C_2H_2 mit wss. SO_2 entsteht die Verb. nicht. — Ziegelrot. HNO_3 oxydiert unter B. von H_2SO_4. HCl zers. unter Entw. von C_2H_2. Berthelot.

D. *Cuprosulfat-Kohlenoxyd.* $Cu_2SO_4,2CO,H_2O$. — Läßt man in ein Rohr, welches $CuSO_4$-Lsg. und auf Platinblech elektrolytisch niedergeschlagenes Cu enthält, CO strömen, so wird dieses langsam absorbiert, das Cu verschwindet besonders an der Austrittsstelle des Bleches aus der Lsg. und die Fl. wird farblos. Dasselbe findet langsamer in Ggw. freier H_2SO_4 statt. Bei Cu, welches aus $CuSO_4$-Lsg. durch Fe oder Zn gefällt ist, scheint die Absorption ein wenig schneller zu erfolgen. CO wirkt ebenso auf Cu_2O in Berührung mit der äquivalenten Menge verd. H_2SO_4. — Verdampft man die Lsgg. bei niedriger Temp. in CO, so erhält man weiße, kleine, teilweise verwitterte, an der Luft sehr veränderliche Kristalle. Stellt man über den Lsgg. eine Luftleere her, so entweicht CO_2-freies CO. Beträgt der Druck 2 bis 3 mm Hg, so setzt sich auf der blau werdenden Fl. eine Cu-Haut ab, die bei anhaltender Luftleere fester wird. Joannis (*Compt. rend.* **125**, (1897) 948; **136**, (1903) 615).

		Joannis.	
Cu	42.77	44.90	42.07
SO_4	32.32	33.33	32.08
CO	18.85	16.98	17.59
H_2O	6.06	5.40	
$Cu_2SO_4,2CO,H_2O$	100.00	100.61	

E. *Cuprisulfat-Cupridithiokarbonat-Ammoniak.* $CuSO_4,2CuCOS_2,6NH_3$. — Man schüttelt k. gesättigte $CuSO_4$-Lsg. mit überschüssigem 6%ig. wss. NH_3 und CS_2 bei 0°, befreit nach 4 bis 5wöchigem Stehen die Kristalle durch Aufschwemmen mit der überstehenden blauen Lsg. von Schlamm, wäscht mit wenig wss. NH_3, preßt zwischen Papier und trocknet eine Stunde über H_2SO_4 bei gewöhnlichem Druck. — Schwarze, flache rechteckige Tafeln, u. Mk. rechtwinklige, nach dem Orthopinakoid ausgebildete, stark doppelbrechende, monosymmetrische Kristalle mit gerader Auslöschung und starkem, von Grüngelb nach Tiefviolett wechselndem Pleochroismus. Nach 14 Tagen über H_2SO_4 keine Gewichtsabnahme. Unl. in k. W. Ziemlich ll. in wss. NH_3. Verd. NaOH färbt die Kristalle oberflächlich hellbläulich, stärkere zers. in der Kälte vollständig unter B. einer hellblauen Mischung von $Cu(OH)_2$ mit einem unbekannten Körper, während H_2SO_4 in die Lauge geht. Beim Kochen mit NaOH dunkelbraune Flocken. 1%ig. HCl gibt, besonders in der Wärme, eine hellgraue unl. Substanz. L. in 20%ig. HCl teilweise grüngelb mit weißlichem Rückstand. K. A. Hofmann.

	Berechnet.	Hofmann. Gefunden.
Cu	33.10	32.80
S	28.02	27.63
C	4.20	4.22
H	3.15	3.61
NH_3	17.86	17.50

F. *Essigsäure enthaltendes Kupfer.* — Siehe Acetat-Kupfer, S. 631.

G. *Cuprisulfat-Essigsäure.* $CuSO_4.CH_3CO_2H$. — Man leitet Acetylchloriddampf durch CO_2 über $CuSO_4,H_2O$ bei gewöhnlicher Temp. Gewichtszunahme 20.16 %, ber. 23.72. — Tiefschokoladenbraunes Pulver. Bei 110° völlig zers. zu $CuSO_4$; bei 60° bis 70° bildet sich wohl eine Verb. von $CuSO_4$ mit $C_2H_3O.O.C_2H_3O$. Bei weiterer Einwirkung von Acetylchlorid entsteht $CuSO_4,CH_3.CO.O.OC.CH_3$. Gewichtszunahme 48.28; ber. 47.45 %. HODGKINSON u. LEAHY (*Chem. N.* **80**, (1899) 198). — Gemischte Lsgg. von $CuSO_4$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2$ setzen diese Salze in getrennten Kristallen ab. H. KOPP (*Ber.* **17**, (1884) 1105).

H. *Ammoniumthiosulfat-Ammoniumcuprocyanid.* $4(NH_4)_2S_2O_3,NH_4CN,CuCN$. — Verfährt man wie beim CuCl (S. 933), so erhält man schöne Kristalle von inkonstanter Zus. mit 2.09 % bis 25.69 % Cu und 28.38 % bis 41.97 % Schwefel. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 107).

J. *Kupferrhodanide.* a) *Cuprorhodanid.* CuSCN. — 1. Man digeriert CuOH mit HSCN oder mit einem Gemisch von wss. KSCN und nicht überschüssigem HCl. BERZELIUS (*Lehrb.*). — 2. Man fällt eine Lsg. von Cuprosalz durch wss. KSCN. PORRET (*Phil. Trans.* **1814**, 527; *Schw.* **17**, (1816) 258: *Gilb.* **53**, (1816) 184). Statt Cuprosalz kann man Cuprisalz in Ggw. von Reduktionsmitteln, statt KSCN andere lösliche Rhodanide, besonders NH_4SCN, technisch nach PARKER u. ROBINSON (*Engl. P.* 2383 (1889); *J. B.* **1890**, 2690) auch Gaswasser oder diesen ähnliche Produkte, verwenden. Man setzt 3 T. $FeSO_4,7H_2O$ oder SO_2 zu 2 T. $CuSO_4,5H_2O$, PORRET. Im ersteren Falle muß man zur Entfernung des Fe mit verd. H_2SO_4 und W. waschen. LIEBIG (*Pogg.* **15**, (1829) 548). Am besten reduziert man durch SO_2 oder $(NH_4)HSO_3$. PŘIWOZNIK (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **35**; *J. B.* **1886**, 2026). Ein zu großer Ueberschuß an SO_2 löst den mit h. W. zu waschenden Nd. teilweise. PARR (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 685). Bei Ggw. von mehr als 0.5 % des Gesamtvolumens an freier konz. HCl oder H_2SO_4 oder von viel Ammoniumsalzen muß zur quantitativen Fällung NH_4SCN in beträchtlichem Ueberschuß genommen werden; zu viel freie Säure wird vor der Fällung entfernt. VAN NAME (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **10**, (1900) 451; **13**, (1902) 20; *Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 230; **30**, (1902) 122; **31**, (1902) 92). Man reduziert durch NH_2OH, BANG (*Biochem. Z.* 2, (1906) 271; *C.-B.* **1907**, I, 375); in Ggw. von K_2CO_3 und $KHCO_3$ (FEHLING'sche Lsg.) durch Zucker. BENEDICT (*J. Biol. Chem.* **3**, 101; *C.-B.* **1907**, II, 430); BANG. Man versetzt Cupriammonium-Lsg. mit Hydroxylamin- oder Hydrazinsalzen bis zum Farbloswerden, säuert an und fällt durch KSCN oder NH_4SCN. EBLER (*Dissert., Heidelberg* **1902**), KNOEVENAGEL u. EBLER (*Ber.* **35**, (1902) 3065). Man nimmt die methylalkoholische Lsg. eines Cuprisalzes und leitet eventuell noch H ein. ROHLAND (*Chem. Ztg.* **22**, (1898) 1078; *Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 323). — 3. Ohne reduzierende Mittel aus Cupriverbindungen nach einiger Zeit, wenn bei Anwendung von $Cu(OH)_2$ oder $CuCO_3$ die HSCN, bei Anwendung von Cuprisalzen die KSCN-Lsg. hinreichend verdünnt ist. CLAUS (*J. prakt. Chem.* **15**, (1838) 401). — 4. Als Ueberzug durch Eintauchen von Cu in das Gemisch der Lsg. von 10 T. NH_4SCN in 100 T. W. und 10 T. wss. NH_3, D. 0.910, mit einer Lsg. von 3 T. $CuSO_4,5H_2O$ in 9 T. W., SOCIÉTÉ IND. ET COMMERC. DES MÉTAUX (*D. R.-P.* 41984 (1886)). — 5. *Kolloidal* durch Diffusion von KSCN in CuCl-Gelatine als milchige durchscheinende Schicht oder aus KSCN und $CuSO_4$-Gelatine in verd. Lsgg. in Form schmutziggrauer, mit kugeligen Flächen begrenzter Schichten, wahrscheinlich durch Zers. von primär gebildetem $Cu(SCN)_2$ entstanden. HAUSMANN (*Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 120, 125).

Weißes Pulver; nach 3) gelblich. MEITZENDORFF (*Pogg.* **56**, (1842) 63; *Ann.* **44**, (1842) 269). Unempfindlich gegen Licht. LIESEGANG (*Photogr. Arch.* **34**, (1893) 177). Suspendiertes färbt sich bei kurzem Stehen durch Uebergang in $Cu(CN)_2$ braun. BARNES u. LIDDLE (*J. Soc. Chem. Ind.* **2**, (1883) 122). — $D._{15}^{6}$ 2.846, BLOUNT (*Analyst* **19**, (1894) 92), 2.999. HAMPE (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1691). — Ist bei 105° zu trocknen, erfährt bei 110°

Gewichtszunahme. Van Name. Enthält bei 115° noch W. (s. d. Analysen). Wird völlig entwässert beim Erhitzen in einer offenen Schale bis zu beginnender Bräunung. Zers. sich bei der trocknen Dest. in CS_2, Cu_2S und Mellon, bei stärkerem Erhitzen entweicht S und bleibt Mellonkupfer zurück, welches erst bei noch höherer Temp. zers. wird. Liebig (*Ann.* 50, (1844) 347). Beim Erhitzen über 130° in einer Retorte entweicht zuerst wenig Gas und wenig S, dann viel CS_2 neben N und CN, während ein schwarzes Pulver mit Kristallflittern, jedenfalls ein Gemenge von CuS und Mellon, zurückbleibt. Meitzendorff. Bei 200° entweicht noch W. ohne Zers., bei stärkerer Hitze unter Schwärzung HSCN, CN, CS_2, S und $(NH_4)_2CO_3$. Claus. Mengt man vor dem Erhitzen mit Cu-Feile, so entwickelt sich viel mehr Gas, welches sich wie C_2N_2 verhält. Zunächst gehen bei der trocknen Dest. des getrockneten Salzes 6.67% (12.5%, Grotthuss (*Schw.* 32, (1821) 272)) H_2O fort. Porret. — Verbrennt, an der Luft erhitzt, mit blauer Flamme. Verpufft im Gemenge mit 5 T. $KClO_3$ durch Schlag, Wärme, Elektrizität oder konz. H_2SO_4. Porret. Beim Durchleiten von H durch das bei etwa 600° geschmolzene Salz bleibt im Rückstand Cu_2S mit etwas Cu, kein Cyanid; ferner entstehen H_2S, HCN, CS_2 und ein rotes Sublimat, das beim Erhitzen NH_3 und HCN entwickelt. Conroy, Heslop u. Shores (*J. Soc. Chem. Ind.* **20**, (1901) 322).

1 l W. löst bei 18° 0.004 mg-Aeq. oder 0.5 mg (zweifelhafter aus dem Leitvermögen der Lsg. berechneter Wert). F. Kohlrausch u. F. Rose (*Ber. Berl. Akad.* **1893**, 453; *Z. physik. Chem.* 12, (1893) 241); F. Kohlrausch (*Z. physik. Chem.* **44**, (1903) 224). Unl. in W. und nicht zersetzenden Säuren. Porret. — Aetzalkali-Lsgg. — 10%ige sd. NaOH, Guess (*J. Am. Chem. Soc.* 24, (1902) 708) — zers. in CuOH und Alkalirhodanid. Porret; Claus. L. in wss. NH_3, wenn frisch gefällt völlig (Trennung des Cu von Zn, Fe usw.), trocken unter Hinterlassung eines gelben basischen Salzes und einer farblosen, an der Luft blau werdenden Flüssigkeit. Claus. Mäßig l. in fl. NH_3. Gore (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140); E. C. Franklin u. Kraus (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 827). — Konz. HNO_3 bildet unter Aufbrausen $Cu(SCN)_2$ und löst dieses unter zunehmendem Aufbrausen zu einer grünen Fl., die den S als H_2SO_4 enthält. Claus; Meitzendorff. H_2S zers. bei Ggw. von W. unter B. von Cu_2S, Porret, vollständig, wenn CuSCN in einer verschlossenen Flasche über Nacht mit gesättigtem wss. H_2S steht. Jamieson (*Ann.* 58, (1846) 264). In wss. Suspension erfolgt nur Bräunung; die weitere Zers. hört auf, wenn das W. wenig HSCN enthält. Völckel (*Pogg.* 58, (1843) 135). Wss. SO_2 und H_2SO_4 lösen weniger als Salpetersäure. Kuhn (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1056). Heiße konz. H_2SO_4 gibt SO_2 und $CuSO_4$, ist ihre Menge klein, so wird ein schwarzes Prod., teilweise CuS, abgeschieden. Meitzendorff. — Konz. HCl wirkt in der Kälte wenig, löst in der Wärme, bei kleiner Menge unter Abscheidung von CuCl. Meitzendorff. Sd. HCl (wohl verd.?) zers. nicht merklich, wohl aber Digestion mit HCl und $KClO_3$. Grotthuss. KJO_3 oxydiert bei Ggw. von viel HCl quantitativ. Jamieson, L. H. Levy u. H. L. Wells (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 760). — Der noch feuchte Nd. gibt beim Schütteln mit fein verteiltem Fe lösliches Eisenrhodanid (?). Bower (*Engl. P.* 8330 (1895); *J. B.* **1896**, 947). Zers. sich beim Erhitzen mit Eisenschnitzeln oder Ferrum reductum im Autoklaven zu Cu_2S und Eisenferrocyanid(?). Bower (*D.R.-P.* 88951 (1895); *Engl.P.* 361 (1896); *J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 129). Ll. in Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ unter B. von Cuprisalz, Ferrosalz und Ferrirhodanid. F. Johnson (*J. Soc. Chem. Ind.* 8, (1889) 603). — Ll. in wss. KSCN (18 g in der Lsg. von 85 bis 90 g KSCN in 50 ccm W.), durch Verdünnung wieder fällbar. Thurnauer (*Ber.* **23**, (1890) 770). L. in Aether. Skey (*Chem. N.* **16**, (1867) 201).

	Berechnet von Gmelin.		Claus.	Meitzendorff.	Porret.
Cu	64	52.46	50.3	51.21	56.13
SCN	58	47.54	46.7	47.25	
H_2O			3.0	1.54	
CuSCN	122	100.00	100.0	100.00	

Das von Claus, sowie von Meitzendorff analysierte Prod. war bei 115° getrocknet, enthielt also noch W., aber bedeutend weniger als 1 Mol.

b) *Cuprocuprirhodanid.* $2CuSCN,Cu(SCN)_2$. — 1. Man verdunstet bei gelinder Wärme eine w. Lsg. von Cuprirhodanid in alkoh. KSCN, wäscht mit A. und W. — 2. Scheint auch bei gelindem Erhitzen von $Cu(SCN)_2$ auf einem Platinblech zu entstehen unter Entw. von CS_2, CN und anderen flüchtigen Prodd. — Auripigmentgelbes amorphes Pulver. Durch W. nicht verändert. Unl. in wss. KSCN. HCl zers. nicht, auch nicht in der Wärme und bei Zusatz von $KClO_3$, konz. HNO_3 wirkt heftig unter B. von H_2SO_4 ein, KOH unter B. von KSCN. Hull (*Ann.* **76**, (1850) 93). Längeres Kochen mit 25 %ig. wss. NH_3 verändert nur eine geringe Menge unter Blaufärbung der Fl.; aus dem Filtrate scheiden sich (vgl. Verb. b) auf S. 1029) Kristalle von $Cu(SCN)_2,2NH_3$ ab. — Verbindet sich nicht mit sd. NH_3. — Litterscheid (*Arch. Pharm.* **239**, (1901) 340).

		Hull.
Cu	44.95	45.28
SCN	55.05	53.62
$2CuSCN,Cu(SCN)_2$	100.00	98.90

c) *Cuprirhodanid.* $Cu(SCN)_2$. — 1. Man löst $Cu(OH)_2$ oder $CuCO_3$ in überschüssiger konz. HSCN. Claus; Meitzendorff. — 2. Man fällt eine konz. wss. Lsg. von Cuprisalz durch nicht überschüssiges KSCN, preßt zwischen Papier und trocknet über H_2SO_4. Claus; Meitzendorff. Ueberschuß von KSCN gibt einen grauen Nd. Claus. Der Nd. wird grau bei verdünnteren Lsgg. wegen Verunreinigung mit CuSCN; die Fl. über ihm ist durch etwas gel. $Cu(CN)_2$ bräunlich. Meitzendorff. Verd. Lsgg. geben keinen Nd., sondern ein gelbgrünes Gemisch, aus dem CuSCN durch SO_2, K_2SO_3, $SnCl_2$, $FeSO_4$ oder CuCl in HCl-Lsg. fällt. Porret. — 3. Wird rein erhalten, wenn man eine mäßig konz. luftfreie k. Lsg. von KSCN mit wenig überschüssiger H_2SO_4 und dann sofort mit konz. luftfreier $CuSO_4$-Lsg. mischt. Man wäscht mit k. luftfreiem W., preßt zwischen Papier und trocknet über H_2SO_4. Hull. — 4. Diffundiert KSCN-Lsg. in 5 %ige Gelatine, von der 100 g 10 ccm $^1/_2$ n.$CuSO_4$-Lsg. enthalten, so sind die Steighöhen: für $^1/_{10}$ n.KSCN 19.0 mm, $^1/_{20}$ n. 14.0, $^1/_{40}$ n. 8.0, $^1/_{80}$ n. 15.0 mm. Hausmann (*Dissert., Berlin* **1903**; *Z. anorg. Chem.* **40**, (1904) 136).

Sammtschwarzes, getrocknet geruchloses Pulver, Claus, Meitzendorff; schwarzer, kristallinischer Nd. Hull. — Zers. sich etwas über 100°. Bei der trocknen Dest. entsteht etwas HSCN, dann CS_2, hierauf ziemlich viel S; es bleibt ein brauner Rückstand, der nach dem Behandeln mit einem Gemisch von HNO_3 und HCl ein mellonähnliches Prod. zurückläßt. Claus. Der Rückstand enthält auch CuS und Kristallflitter; neben wenig C_2N_2 entweicht N und CS_2 in großer Menge. Meitzendorff. Bei gelindem Erhitzen entsteht $2CuSCN,Cu(SCN)_2$. Hull. — W. zers., getrocknetes Salz langsamer (in der Wärme schneller), in geringer Menge teilweise, in größerer völlig zu CuSCN. Die entstehende grüne Lsg. enthält HSCN, HCN und H_2SO_4. Claus; Meitzendorff. A. wirkt ebenso, aber langsamer, sd. besser. Claus. — L. in stark konz. wss. KSCN unter Aufbrausen und Entw. von HSCN zu einer braunen Fl., aus der W. CuSCN (im Gemenge mit Cuprocuprisalz, Hull) fällt. Claus. HNO_3, h. konz. H_2SO_4 und h. HCl färben anfangs weiß und lösen dann, HNO_3 unter B. von H_2SO_4, wenig H_2SO_4 unter Abscheidung eines schwarzen CuS haltigen Prod.; unl. in k. HCl. Meitzendorff. — Wss. NH_3 löst mit sattblauer Farbe unter Hinterlassung eines basischen Salzes. — KOH zers. in ein Gemenge von

$CuOH$ und $Cu(OH)_2$. CLAUS. — Indigo-Lsg., p-Phenylendiamin, Aloin, Guajakol und andere organische Substanzen werden bei Ggw. von W. schon durch sehr kleine Mengen $Cu(SCN)_2$ oxydiert. SCHAER (*Arch. Pharm.* **239**, (1901) 617).

	Berechnet von			
		GMELIN.	MEITZENDORFF.	CLAUS.
Cu	64	35.56	35.56	35.9
2SCN	116	64.44	64.21	59.7
$Cu(SCN)_2$	180	100.00	99.77	95.6

Das von MEITZENDORFF analysierte Salz war bei 100° über H_2SO_4 getrocknet. Er und CLAUS berechneten die Menge des SCN aus der des gefundenen $BaSO_4$.

K. *Kupferrhodanid-Ammoniake.* a) *Cuprorhodanid-Ammoniak.* — Kocht man CuSCN mit wss. NH_3 längere Zeit, so löst es sich unter Blaufärbung; das Filtrat gibt beim Erkalten dünne graue Blättchen, die bei Luftzutritt in der Fl. stahlblau werden. MEITZENDORFF. — Man erhält zuerst weiße, stark glänzende, größere Nadeln, die aber nicht isoliert werden können, sondern beim Sammeln auf Fließpapier sofort grau oder grünlich werden und ihren Glanz verlieren, auch in NH_3-Atmosphäre nicht haltbar sind, sondern $Cu(SCN)_2,4NH_3$ liefern und nach langem Aufbewahren an der Luft in CuSCN übergehen. Das blaugefärbte Filtrat von den unbeständigen Nadeln liefert beim Stehen Kristalle von $Cu(SCN)_2,2NH_3$ oder $Cu(SCN)_2,4NH_3$, beim Kochen ein braunschwarzes Pulver, swl. in sd. starkem wss. NH_3, ll. nach Zusatz von NH_4SCN. Aus dieser Lsg. lassen sich die Cuprirhodanid-Ammoniake gewinnen. LITTERSCHEID (*a. a. O.* 337).

α) $CuSCN,NH_3$. — Man löst CuOH, welches durch überschüssiges NaOH aus CuCl gefällt und ein- bis zweimal gewaschen ist, in möglichst wenig wss. NH_3, setzt konz. NH_4SCN-Lsg. zu, wäscht mit A. und Ae. und preßt zwischen Fließpapier. Es gelang nicht, größere Kristalle aus verdünnteren Lsgg. darzustellen. An der Luft oder über H_2SO_4 kann nicht getrocknet werden. — Weißes kristallinisches Pulver. Verliert NH_3 schon bei gewöhnlicher Temp., nach einigem Stehen auch oft HSCN, vielleicht durch die, infolge der mol. Umlagerung beim Verlust von NH_3 entstehende Neigung zur Oxydation. TH. W. RICHARDS u. MERIGOLD (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 247).

		RICHARDS u. MERIGOLD.					Mittel.
Cu	45.83	45.25					45.25
SCN	41.88		40.70	40.86			40.78
NH_3	12.29				11.83	12.00	11.91
$CuSCN,NH_3$	100.00						97.94

Die Präparate waren etwas feucht und hatten vielleicht SCN verloren. $Cu:NH_3:SCN = 1.01:1.00:1.00$. RICHARDS u. MERIGOLD.

β) $2CuSCN,5NH_3$. — Man leitet trocknes NH_3 über trocknes pulvriges CuSCN in einem in Eis liegenden Kugelrohr unter gelegentlichem Herausnehmen und Pulvern der hart und klumpig werdenden Masse. — Schwarzes sehr unbeständiges Pulver. Gibt an der Luft schnell NH_3 ab. RICHARDS u. MERIGOLD.

		RICHARDS u. MERIGOLD.		
	Berechnet.	Gefunden.		
Cu	38.81			37.62
NH_3	25.97	25.27	23.66	

$Cu:NH_3 = 2:5.05$. Jedenfalls ist die Menge des NH_3 die mindeste dem Prod. zukommende. RICHARDS u. MERIGOLD.

b) *Cuprirhodanid-Ammoniake.* — Die Löslichkeit von $Cu(SCN)_2$ in wss. NH_3 ist nach D. W. HORN (*Am. Chem. J.* **37**, (1907) 471):

	1 g Lsg. enthält an g				1000 Mol. W. lösen Mol.				D.[25]
	bei 25°		bei 40°		bei 25°		bei 40°		
	NH_3	$Cu(SCN)_2$	NH_3	$Cu(SCN)_2$	NH_3	$Cu(SCN)_2$	NH_3	$Cu(SCN)_2$	
1.	0.2147	0.1522	0.1802	0.1976	358.04	24.09	306.28	31.83	0.99853
2.	0.1655	0.1124	0.1398	0.1658	242.02	15.60	213.10	23.93	0.99871
3.	0.0993	0.0798	0.0758	0.1299	127.76	9.74	101.00	16.38	1.00703
4.	0.0639	0.0659	0.0550	0.1207	77.51	7.59	70.59	14.67	1.01336
5.	0.0535	0.0622	0.0435	0.1178	64.05	7.04	54.82	14.07	1.01506
6.	0.0426	0.0596	0.0352	0.0876	50.21	6.65	42.53	10.00	1.01705
7.	0.0250	0.0511	0.0257	0.0655	28.55	5.55	30.00	7.22	1.02132
8.	0.0198	0.0408	0.0177	0.0418	22.27	4.35	19.86	4.46	1.01661
9.	0.0079	0.0245	0.0094	0.0281	18.61	2.54	10.31	2.93	1.00816

Die Lsgg. 1 bis 6 bei 25° und 1 bis 5 bei 40° enthalten $Cu(SCN)_2,4NH_3$, die anderen $Cu(SCN)_2,2NH_3$ als festes Salz in Berührung mit der Lsg. D. W. Horn.

α) Mit 2 *Mol.* NH_3. — 1. Man löst $Cu(SCN)_2$ in verd. wss. NH_3 oder digeriert CuSCN an der Luft mit wss. NH_3, dampft unter häufigerem Ersatz des NH_3 ab und läßt über H_2SO_4 verdunsten oder versetzt mit abs. Alkohol. Meitzendorff. — 2. Man läßt eine mit verd. wss. NH_3 und NH_4SCN versetzte $CuSO_4$-Lsg. stehen, wäscht die Krusten mit wenig W. ab und kristallisiert aus gleichen Vol. von etwas NH_3 enthaltendem w. W. und A. um. Litterscheid (*a. a. O.* 337). Die Lsg. darf in 100 g nicht über 5.11 g $Cu(SCN)_2$ und 250 g NH_3 enthalten; D.[25] 1.02132. D. W. Horn (*Am. Chem. J.* **37**, (1907) 471). — 3. Man kocht frisch gefälltes $Cu(OH)_2$ mit 10 %ig. Lsg. von NH_4SCN, bis nichts mehr aufgenommen wird, unter Ersatz des verdampfenden W. und läßt das Filtrat erkalten. Grossmann (*Z. anorg. Chem.* 58, (1908) 269); R. Cohn (*Ueber Metalldoppelrhodanide, Dissert., Berlin* **1901**, 52). — 4. Man versetzt die frische Lsg. von $Cu(SCN)_2,4NH_3$ mit wenigen Tropfen konz. KSCN-Lsg. oder verdünnt sie oder erwärmt oder läßt sie an der Luft stehen. Kohlschütter (*Ber.* **37**, (1904) 1156). — Blaue, Meitzendorff, graublaue, Horn, hellblaue, Kohlschütter, stark glänzende luftbeständige, zu Drusen angeordnete Nadeln, Litterscheid, wahrscheinlich orthorhombisch. Horn. Ziemlich beständig, so daß es an der Luft getrocknet werden kann, bei längerem Liegen zersetzbar. Horn. — Schmilzt bei mäßigem Erhitzen in einer Retorte unter starkem Blasenwerfen und gibt zuerst ein kristallinisches Sublimat von NH_4SCN, dann N, C_2N_2 und S unter Hinterlassung von CuS und einem mellonartigen Prod. Meitzendorff. — Unl. in W., Horn; bei längerem Schütteln oder Stehenlassen löst sich eine geringe Menge unter teilweiser Abscheidung von CuSCN. Litterscheid.

	Berechnet von Litterscheid.	Meitzendorff.	Horn. (bei 2 Analysen)	Litterscheid.			Cohn.
Cu	29.78	30.54		29.60	29.75	29.54	29.70
SCN	54.35			53.60	54.13		
NH_3	15.91	16.01	15.86	15.47			
$Cu(SCN)_2,2NH_3$	100.04			98.67			

β) Mit 4 *Mol.* NH_3. — 1. Man behandelt 10 g $CuBr_2$ mit 15 ccm starkem wss. NH_3, löst in wenig Essigsäure, gibt NH_4SCN zu, löst die blaue basische Verb. in NH_3, läßt verdunsten, wäscht schnell mit A. und Ae. und preßt zwischen Fließpapier. Bei zu lange fortgesetztem Waschen werden die Kristalle matt und überziehen sich mit weißlichem, basischem Salz. Th. W. Richards u. Merigold (*Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 250). — 2. Man löst Cuprisalz in starkem wss. NH_3, versetzt mit etwas mehr als der äquivalenten Menge KSCN und trocknet über KOH in Atmosphäre von NH_3. Kohlschütter (*Ber.* **37**, (1904) 1156). — 3. Man versetzt konz. $CuSO_4$-Lsg. mit 25 bis 30 %ig. wss. NH_3 und mit konz. NH_4SCN-Lsg. Litterscheid. Man fügt zu der Lsg. von 250 g $CuSO_4,5H_2O$ in 800 ccm W. von 60° 300 ccm wss. NH_3, D. 0.9, zu der von 162 g $(NH_4)SCN$ in 200 ccm W. von 60° 100 ccm wss. NH_3, D. 0.9, mischt und filtriert schnell. D. W. Horn.

— 4. Man läßt die Lsg. der Verb. α) in stärkstem wss. NH_3 stehen. LITTERSCHEID. Kann aus sehr starkem wss. NH_3 durch Abkühlen oder Durchsaugen eines Luftstroms umkristallisiert werden. In Ggw. von W. hängt die Richtung der Rk. $Cu(SCN)_2,2NH_3 + 2NH_3 \gtrless Cu(SCN)_2,4NH_3$ von den relativen Konzentrationen von $Cu(SCN)_2$, NH_3 und W. ab; bei Abwesenheit von W. von dem Druck des NH_3. Bei 1 Atm. und gewöhnlicher Temp. entsteht $Cu(SCN)_2,4NH_3$ (Gewichtszunahme gef. 15.62, 15.63; ber. 15.95 %). D. W. HORN (*Am. Chem. J.* 39, (1908) 208).

Tief dunkelblaue, stark glänzende, RICHARDS u. MERIGOLD, sehr kleine hexagonale Trapezoeder. D. W. HORN. Rhombische Tafeln, die sich teilweise zu Drusen vereinigen. LITTERSCHEID; KOHLSCHÜTTER. Ist nur in feuchter NH_3-Atmosphäre unverändert zu halten. LITTERSCHEID. An der Luft verliert es sofort NH_3, büßt den Glanz ein und wird hellblau. RICHARDS u. MERIGOLD. Seine Unbeständigkeit wird durch geringe Mengen von Verunreinigungen erhöht. HORN. Verliert über H_2SO_4 in 8 Tagen 2 Mol. NH_3 (gef. 13.60, ber. 13.73 %). LITTERSCHEID. Löslich in W., durch viel W. fällt ein basisches Salz. HORN. Die violette Lsg. in W. wird durch KSCN, nicht durch KCl, KBr, KNO_3 gefällt. KOHLSCHÜTTER. W. und verd. Säuren zers. Löslich in sd. konz. HCl, in k. starker HNO_3 und in wss. NH_3. RICHARDS u. MERIGOLD.

		RICHARDS u. MERIGOLD. Mittel.	LITTERSCHEID.			HORN.	
Cu	25.63	25.23	25.68	25.97	25.78	25.12		
SCN	46.85	46.44	46.86	47.10	46.00	46.27		
NH_3	27.52	27.54	27.46	26.24	26.44	28.34	27.25	27.28
$Cu(SCN)_2,4NH_3$	100.00	99.21	100.00	99.31	98.22	99.73		

Die Zahl für SCN ist das Mittel aus 46.48 und 46.40, die für NH_3 aus 27.81 und 27.26. RICHARDS u. MERIGOLD.

γ) *Mit* 5 *Mol.* NH_3. — Aus $Cu(SCN)_2,4NH_3$ durch weitere Einw. von NH_3; aus sd. fl. NH_3 umzukristallisieren. Gewichtszunahme gef. 6.27, 6.54, 6.88; ber. 6.88 %. — Blaue Schuppen, stärker blau und weniger purpurn als $Cu(SCN)_2,4NH_3$. Aeußerst unbeständig, so daß es auf die gewöhnliche Art nicht analysiert werden kann. Zers. sich unter Atmosphärendruck bei + 10°. D. W. HORN (*a. a. O.* **1908**).

L. *Ammoniumkupferrhodanide.* a) *Ammoniumrhodanid - Cuprocyanid.* $3NH_4SCN,2CuCN$. — Man löst CuCN in sehr konz. NH_4SCN-Lsg. und läßt langsam verdunsten. Beim Kochen tritt starker Geruch nach NH_4CN auf; nach längerer Zeit scheidet sich aus der von überschüssigem CuCN befreiten Lsg. CuSCN ab. — Farblose, glänzende, sehr große Kristalle. (Formen a. a. O.) Wird an der Luft sofort trübe und undurchsichtig. Riecht etwas nach NH_4CN. W. zers. unter Abscheidung von CuCN. — Entsteht auch bei dem Versuche, eine dem Kaliumcyanidrhodanid-Cuprocyanid analoge Ammoniumverbindung darzustellen. — GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 408).

	Berechnet.	GROSSMANN. Gefunden.		
NH_4	13.31	12.81		
Cu	31.21	31.59	31.66	30.64
S	23.02	23.05	23.23	23.50

b) *Ammoniumcuprorhodanid* (?). — Konnte nicht erhalten werden. R. T. ROBERTS bei H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 263).

c) *Ammoniumcuprirhodanid* (?). — Konnte nicht erhalten werden. Die braune Lsg. von $Cu(SCN)_2$ in wss. NH_4SCN scheidet beim Verdunsten NH_4SCN unverändert ab. Die Lsg. von frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ in w. wss. NH_4SCN gibt beim Erkalten $Cu(SCN)_2,2NH_3$. R. COHN.

M. *Cuprirhodanid-Schwefelwasserstoff.* — $2NH_4SCN,H_2S$ gibt mit Cuprisalzen einen gelben flockigen Nd. Er verändert sich nach dem Waschen mit W. und nach dem Trocknen nicht beim Aufbewahren. Längeres Kochen mit W. zers. in CuS und HSCN. KOH gibt sofort CuS und KSCN. ZEISE (*Schw.* **41**, (1824) 170; *Ann.* **48**, (1843) 95; *J. prakt. Chem.* **30**, (1843) 292).

N. *Ammoniumthiosulfat-Ammoniumcuprorhodanid.* $4(NH_4)_2S_2O_3,NH_4SCN,CuSCN$. — Man löst frisch gefälltes und gut gewaschenes CuSCN in gesättigter Lsg. von $(NH_4)_2S_2O_3$ und verdunstet langsam. — Schöne Kristalle. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 108).

	Berechnet.	ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. Gefunden.	
NH_4	20.52	20.43	20.29
Cu	8.01	7.88	8.17
S (Gesamt)	40.54	41.29	40.79
N (Gesamt)	19.51		19.71
SCN	14.69		

VI. Kupfer, Kohlenstoff und Selen. — *Cupriselenocyanid* (?). — Die Darst. gelang nicht. CROOKES (*J. Chem. Soc.* **4**, (1852) 12; *Ann.* **73**, (1850) 177).

VII. Kupfer, Kohlenstoff und Fluor. — A. *Cupriammonium-Acetofluorid* (?). — Konnte nicht erhalten werden. Es schied sich immer Ammoniumcupriacetat und NH_4Fl ab. TH. W. RICHARDS u. OENSLAGER (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 297).

VIII. Kupfer, Kohlenstoff und Chlor. — *Uebersicht:* A. *Cuprochlorid-Acetylen.* a) $6CuCl,C_2H_2$, S. 1032. — b) $2CuCl,C_2H_2$, S. 1032. — c) $Cu_2O,2CuCl,C_2H_2$, S. 1033. — d) Ammoniumcuprochlorid-Acetylen, S. 1033. — B. *Cuprochlorid-Kohlenoxyd.* a) $2CuCl,CO,2H_2O$, S. 1034. — b) $CuCl,CO,2H_2O$, S. 1034. — C. *Essigsäure-Chlor-Verbb.* a) $2(NH_4)C_2H_3O_2,CuCl_2$, S. 1035. — b) Cuprichloridacetat-Ammoniake, S. 1035. — c) $3(NH_4)C_2H_3O_2,2[CuCl(C_2H_3O_2),2NH_3],7H_2O$, S. 1035.

A. *Cuprochlorid-Acetylen.* — Aus der Lsg. von $CuCl_2$ in 75 %igem A. fällt beim Einleiten von C_2H_2 ein braunrotes schwach explosives Pulver, das mit HCl C_2H_2 entwickelt und einen schwärzlichen Rückstand hinterläßt. Dieser vermehrt sich und die Schwarzfärbung nimmt zu mit dem Gehalt des Alkohol an W. — Die Fällungen aus Schweizer'schem Reagens lassen durch HCl und KCN auch einwertiges Cu in Lsg. gehen. HOFMANN u. KÜSPERT. — a) $6CuCl,C_2H_2$. – Konnte nicht erhalten werden. CHAVASTELON. — Man leitet reines Acetylen in eine absolut alkoh. Lsg. von wasserfreiem $CuCl_2$ und wäscht mit absol. A. und absol. Ae. — Farblose, kristallinische, nicht explosive Fällung, aus Aethylalkohol in doppelbrechenden Nadeln, aus Methylalkohol ähnlich den Karlsbader Zwillingen des Feldspats. Geringe Mengen W. zers. unter Rotfärbung und B. von explosivem Cuproacetylid neben HCl. Noch besser wirkt wss. NH_3. L. in HCl unter Entw. von C_2H_2. K. A. HOFMANN u. F. KÜSPERT (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 204).

		HOFMANN u. KÜSPERT.		
Cu	61.45	61.48	61.60	61.68
Cl	34.35	34.42	34.66	
C	3.87	4.06	4.23	3.69
H	0.32	0.51	0.43	0.64
$6CuCl,C_2H_2$	99.99	100.47	100.92	

b) $2CuCl,C_2H_2$. — Läßt sich betrachten als Doppelchlorid des Cuprosoacetyls: $(C_2H_2Cu)Cl,CuCl$, oder als substituiertes Cuprosoacetylchlorhydrat: $C_2H.Cu_2Cl,HCl$. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] 25, (1902) 65). — Man leitet mehrere Stunden bis zwei Tage reines C_2H_2 in eine gesättigte Lsg. von $CuCl,H_2O$ in $HCl,10H_2O$ bis $HCl,7H_2O$ bei 10°, wäscht sofort und schnell mit absol. A. und wasserfreiem Ae., die auf 0° abgekühlt und mit C_2H_2 gesättigt sind, und trocknet in C_2H_2. In 20 bis 40%ig. wss. oder alkohol. $CuCl_2$-Lsgg., die Cu enthalten, bildet sich zuerst ein purpurvioletter Absatz. Die Verb. sitzt in Form filziger Nadeln auf den Cu-Stücken. — Farblose, hexagonale zum orthorhombischen System gehörige bis 6 mm lange Prismen, die, wie oben behandelt, farblos und durchsichtig bleiben, direkt

aus der Mutterlauge getrocknet aber in CO_2, N, trockner und feuchter Luft sich verändern. Beim Erwärmen ohne Explosion zersetzt; Dampfspannungen:

bei	0	20	30	40	46	60	78°
	3	25	50	131	220	480	2620 mm.

W., auch alkalichloridhaltiges, zers. unter Entw. von C_2H_2 und B. eines purpurvioletten Nd. (Verb. c)). NH_3 führt in „Acetylène rouge" über. CHAVASTELON (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1811).

	Berechnet.	CHAVASTELON. Gefunden.
Cu	56.5	56.7
Cl	31.8	32
C_2H_2	10000 [1])	9600 [1])

[1]) ccm auf 100 g Substanz bei 0° und 760 mm.

c) $Cu_2O,2CuCl,C_2H_2$. — Kann als trisubstituiertes Cuprosoacetyldoppelchlorid: $(C_2Cu_3)Cl.CuCl,H_2O$ oder als $\left.\begin{matrix}C_2Cu_3\\Cu\end{matrix}\right\}Cl_2,H_2O$ betrachtet werden. BERTHELOT. — 1. Läßt man einen Kristall der Verb. b) bei gewöhnlicher Temp. in luftfreies W. fallen, so bedeckt er sich unter Entw. von C_2H_2 und Freiwerden von HCl mit einer violetten Kruste; die Umsetzung ist nach einigen Tagen vollendet. — 2. Man gießt die Mutterlauge der Verb. b) oder eine mit C_2H_2 gesättigte HCl-Lsg. von CuCl in überschüssiges Wasser. CHAVASTELON (*Compt. rend.* **127**, (1898) 68). — 3. Man leitet C_2H_2 (5 l in einer Stunde) in eine gesättigte neutrale Lsg. von CuCl in wss. KCl, so daß das Ende des Gasrohrs eben unter die Oberfläche der Fl. taucht. Wird es tiefer eingesenkt oder die Fl. sonst gerührt, so entstehen neben dieser Verb. gelbe Kristalle von $2(KCl,4CuCl),C_2H_2$. Eine mit $^2/_3$ W. verd. Lsg. gibt auch beim Rühren und bei 1 l C_2H_2 in der Stunde nur diese Verb. CHAVASTELON (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1490). Also allgemein durch Einw. von W. auf $2(KCl,4CuCl),C_2H_2$ oder $KCl,4CuCl,C_2H_2$. CHAVASTELON (*Compt. rend.* **130**, (1900) 1634, 1766). Leitet man C_2H_2 ganz langsam durch die k. Lsg. von CuCl in KCl-Lsg., so erhält man einen gelben kristallinischen Nd. (KCl-Doppelsalz). Er wird durch Waschen (Dekantieren) mit k. gesättigter KCl-Lsg. orange, purpurn, zuletzt dunkelrot. Wird kein CuCl mehr ausgelaugt, so wäscht man bis zum Aufhören der Rk. auf Cl weiter mit W. Die Verb. [für die keine Zus. angegeben ist, P.] entsteht auch, wenn man KCl,CuCl in Acetylen bringt, auf dem gelben KCl-Doppelsalz. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 9, (1866) 388). — Purpurvioletter flockiger Nd. CHAVASTELON (*Compt. rend.* **127**, (1898) 68). Dunkelrot. Unl. in Wasser. NH_3 bildet Cu_2O,C_2H_2. Mineralsäuren zersetzen ebenfalls. BERTHELOT. — Eine andere basische Verb. entsteht, wenn man C_2H_2 in saure CuCl-Lsg. leitet, die mit einem geringen Ueberschuß an NH_3 gesättigt ist, und mit W. wäscht. BERTHELOT.

	Berechnet.	CHAVASTELON. Gefunden.
Cu	69	68.7
Cl	19.4	18.8
C_2H_2	6115 [1])	5982 [1])

[1]) ccm auf 100 g Substanz bei 0° und 760 mm.

d) *Ammoniumcuprochlorid-Acetylen.* — Löst man Verb. c) in wss. NH_3, so entsteht zuerst diese Verb. Dunkelrot. Fortgesetztes Waschen mit konz. wss. NH_4Cl führt wieder in Verb. c) über. BERTHELOT.

B. *Cuprochlorid-Kohlenoxyd.* — Eine Verb. CuCl,HCl,CO existiert nicht. Absorptionsversuche sprechen gegen Existenz der Verb. 2CuCl,CO. Wasserfreies oder mit A. übergossenes CuCl bindet CO nicht. MANCHOT u. FRIEND. — Die HCl-Lsg. des CuCl absorbiert CO schnell und reichlich unter schwacher Temperaturerhöhung. LEBLANC (*Compt. rend.* **30**, 483; *J. B.* **1850**, 253). Die Absorption ist vollständig, BUNSEN (*Gasometr. Meth., Braunschweig* **1857**, 100), VERVER (*L'éclair. au gaz à l'eau à Narbonne etc., Leyden* **1858**); jedenfalls beim Schütteln. LEBLANC (*Répert. Chim. appl.* **1**, 413; *J. B.* **1859**, 219). Vgl. a. S. 911 unten. Die Lsg. kann mit viel W. versetzt werden, ohne CuCl abzuscheiden oder Gas zu entwickeln. Beim Kochen

oder in der Luftleere entweicht das CO. Zusatz von A. bewirkt keine Trübung, Ae. scheint zu zersetzen. LEBLANC.

a) $2CuCl,CO,2H_2O$. — Diese Formel hält BERTHELOT für wahrscheinlicher als die aus seinen Analysen (s. unten) gefolgerte: $8CuCl,3CO,7H_2O$. — *Bildungswärme* 7410 cal., also die Ausscheidungswärme 3450 cal. HAMMERT (*Compt. rend.* 89, (1879) 97). — Man leitet in 1.5 l einer gesättigten Lsg. von CuCl in rauchender HCl das aus 400 g Oxalsäure dargestellte CO und teilt die Fl. in zwei Hälften. Entwickelt man aus der einen Hälfte durch Erhitzen das CO und leitet es in die andere, so erfüllt sich die letztere bald mit perlglänzenden Blättchen. Diese verändern sich äußerst leicht an der Luft, unl. in W.; damit bald zersetzbar in CuCl-Lsg., in welcher eine gewisse Menge CO gelöst bleibt. Die Mutterlauge von den Kristallen bleibt auf Zusatz von viel W. anfangs klar, später erscheint ein Nd. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [3] 46, 488; *J. B.* 1856, 402).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		BERTHELOT.	
8CuCl	782	78.83		79.1
3CO	84	7.47	8.3	8.1
$7H_2O$	126	12.70		12.8
$8CuCl,3CO,7H_2O$	992	100.00		100.0

Die Verb. war wohl schon etwas zersetzt. BERTHELOT; APP JONES (*Am. Chem. J.* 22, 287; *J. B.* 1899, 761).

b) $CuCl,CO,2H_2O$. — 1. Man leitet CO bei 0° in eine Aufschlämmung von CuCl in wenig HCl, fällt mit Eiswasser und preßt zwischen Papier bei 0°. CuCl in Pyridin nimmt weniger CO auf. APP JONES. Man kocht Cu mit konz. HCl unter Zusatz von einigen Tropfen HNO_3 mehrere Stunden, kühlt auf 0° ab und sättigt die über der Kristallabscheidung stehende klare Fl. (1.26 n. in bezug auf CuCl, Acidität 6.2 n.) mit CO bei 0°. In HCl-Lsg. von CuCl nimmt die Absorption des CO mit zunehmendem Gehalt der Lsg. an HCl ab; sie nähert sich mit steigendem Druck und mit steigender Konzentration an Cu dem Verhältnis 1 Mol. CO zu 1 Mol. CuCl. Bei Zimmertemperatur ist die Absorption kleiner als bei 0°. MANCHOT u. FRIEND (*Ann.* 359, (1908) 110). — 2. Statt HCl kann man auch α) W. (5 ccm auf 1.5 g CuCl bei 0°) oder β) sehr verd. wss. NH_3 (2 ccm $^n/_{30}.NH_3$ auf 1.5 g CuCl) nehmen. Bei 2.07 $n.NH_3$ fällt die Absorption des CO mit abnehmender Konzentration an Cu, während sie bei W. und HCl steigt. Löst man CuCl in Anilin, o-Toluidin oder Piperidin, so wird schon unter gewöhnlichem Druck 1 Mol. CO auf 1 Mol. CuCl absorbiert, und zwar unabhängig von der Konzentration an Cu. Die tiefdunkelbraune Anilin-Lsg. gibt bei starker Konzentration eine dunkle, braune bis gelbliche Abscheidung, die an der Luft schnell grün wird, viel Anilin enthält und CO mit starkem NaOH entwickelt. Piperidin gibt bei geringerer Konzentration eine schwach gelblich braune, bei stärkerer eine rosafarbene Lsg. mit kristallinischen Blättchen in Suspension; die Färbung rührt vielleicht von einer Spur von fein verteiltem Cu her. Pyridin-Lsg. absorbiert langsam und nie 1 Mol. CO auf 1 Mol. CuCl; die Absorption steigt beträchtlich bei Erhöhung des CO-Drucks und nimmt mit der Konzentration etwas ab. MANCHOT u. FRIEND. — Farblose kristallinische Masse. APP JONES. Glänzende Blättchen, die beim Herausnehmen aus der CO-Atmosphäre leicht CO abgeben. MANCHOT u. FRIEND. Verliert CO bei gewöhnlicher Temp. unter vermindertem Druck, der um so größer sein kann, je konzentrierterer HCl zugegen ist. In W. oder verd. HCl beginnt ausgesprochene Zers. erst bei 130 mm Druck. Ein Gemisch von CO und O oder Cl liefert nur wenig CO_2. APP JONES. Der Dissoziationsgrad ist abhängig von der Temp., dem Druck des CO, der Konzentration an Cu und der Natur des Lösungsmittels. Sll. in HCl, D. 1.19, unter starker Entw. von CO zu einer braunschwarzen Fl. von CuCl,HCl. NaOH, konz. H_2SO_4 und A. entwickeln stürmisch CO, wobei NaOH gelbes CuOH bildet. L. in wss. NH_3 bei Luftzutritt mit blauer Farbe unter Entw. von CO. MANCHOT u. FRIEND. — Gef. etwa 22 % H_2O und 17 % CO, im Durchschnitt 21.4 % CO, berechnet auf wasserfreies CuCl. APP JONES. Die hohen Zahlen von JONES für CO beruhen jedenfalls auf Versuchsfehlern. Nach 1) gefunden: auf 1 At. Cu : 13.7, 17.0, 14.1, 16.5, 13.4, 19.6 l

CO; Cu : Cl = 1 : 1.20 bzw. 1 : 1.27. Nach 2α): Cu : H_2O = 1 : 2.1 bzw. 1 : 2.3. Nach 2, β): Cu : Cl = 1 : 0.964 bzw. 1 : 0.985; Cu : H_2O = 1 : 2.0 bzw. 1 : 1.8. MANCHOT u. FRIEND.

C. *Essigsäure und Chlor enthaltende Verbindungen.* a) *Ammoniumacetat-Cuprichlorid.* $2(NH_4)C_2H_3O_2,CuCl_2$. — Wird ab und zu beim Verdunsten konz. Lsgg. von annähernd äquivalenten Mengen $CuCl_2$ und $(NH_4)C_2H_3O_2$, besonders in Ggw. von A. erhalten. Zuweilen ist etwas NH_4Cl beigemischt. — Hellgrüne, fast würfelförmige Kristalle. Löslich in W. ohne merkliche Zers. TH. W. RICHARDS u. SHAW (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 650; *Proc. Am. Acad.* 28, (1893) 247; *Chem. N.* 69, (1894) 47). — Auch ein entsprechendes *Formiat* wurde erhalten. RICHARDS u. SHAW.

		RICHARDS u. SHAW.
NH_4	12.52	12.40
Cu	22.03	22.05
$C_2H_3O_2$	40.89	41.35
Cl	24.56	25.05
$2(NH_4)C_2H_3O_2,CuCl_2$	100.00	100.85

Von reinsten Kristallen ist die Zahl für NH_4 das Mittel aus 3, die für Cu und Cl aus je 2 Bestst. RICHARDS u. SHAW.

b) *Cuprichloridacetat-Ammoniake.* α) $CuCl(C_2H_3O_2),2NH_3$. — Bewahrt man das fein gepulverte komplexe Salz d) elf Monate im Exsikkator über NaOH auf, so erhält man durch unvollständige Zers. ein Prod. mit 25.8 % Cu und 14.35 % Cl, während obige Formel 33.08 Cu und 18.45 Cl verlangt. TH. W. RICHARDS u. SHAW.

β) $CuCl(C_2H_3O_2),3NH_3,H_2O$. — Man fügt A. zu einem konz. Gemisch von $CuCl_2$, viel Essigsäure und überschüssigem wss. NH_3 und preßt schnell zwischen Fließpapier. Fast jedes Gemenge ist verwendbar. — Blaue perlmutterglänzende Schuppen. An der Luft geht unter Farbenänderung langsam NH_3 und W. fort. W. zers. und löst etwas Cu. TH. W. RICHARDS u. SHAW (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 645; *Chem. N.* 69, (1894) 21).

	Berechnet.	RICHARDS u. SHAW. Gefunden.
Cu	27.98	27.90
Cl	15.60	15.57
$C_2H_3O_2$	25.97	25.40
NH_3	22.53	22.06

Die Zahlen für Cu und NH_3 sind die Mittel aus je 3, die für Cl und $C_2H_3O_2$ aus je 2 Bestimmungen. RICHARDS u. SHAW.

c) *Ammoniumacetat-Cuprichloridacetat-Ammoniak.* $3(NH_4)C_2H_3O_2,2[CuCl(C_2H_3O_2),2NH_3],7H_2O$. — Man behandelt $CuCl_2$ mit einem großen Ueberschuß von konz. wss. NH_3, neutralisiert den Ueberschuß vorsichtig mit Eisessig, versetzt mit A., läßt verdunsten und trocknet schnell zwischen Fließpapier. Die einfache Verb. konnte, jedenfalls wegen ihrer großen Löslichkeit, nicht isoliert werden. — Blaue, stark glänzende, große Kristalle mit einem Stich ins Violette. L. in sehr wenig W. ohne merkliche Zers., durch mehr W. zersetzt. An der Luft geht schnell W. und $(NH_4)C_2H_3O_2$ fort und entsteht ein blaßgrünes Pulver. Ueber KOH im Exsikkator bildet sich bald unter plötzlichem Gewichtsverlust ein blaßviolettes Pulver, das dann ohne weitere Farbenänderung allmählich an Gewicht abnimmt und sich in seiner Zus. derjenigen der Verb. α) nähert, die aber nicht rein erhalten wird. TH. W. RICHARDS u. SHAW (*Am. Chem. J.* 15, (1893) 646; *Chem. N.* 69, (1894) 27).

	Berechnet.	RICHARDS u. SHAW. Gefunden.
NH_3	16.08	16.16
Cu	17.12	17.13
Cl	9.55	9.57
$C_2H_3O_2$	39.73	39.95

Von 3 Präparaten ist die Zahl für Cu das Mittel aus 3, die für Cl aus 2, die für NH_3 aus 4 Bestimmungen. — Eine vierte Probe von gleichem Aussehen enthielt 17.61 % Cu, 9.94 Cl. Sie hatte jedenfalls W. und $(NH_4)C_2H_3O_2$ verloren. RICHARDS u. SHAW.

IX. Kupfer, Kohlenstoff und Brom. a) *Cuprobromid-Acetylen.* α) *Normales.* Sättigt man die Lsg. von CuBr in KBr-Lsg. sehr langsam mit C_2H_2, wozu 1 bis 2 Vol. nötig sind, so entsteht zuerst das kastanienrote KBr-Doppelsalz. Dieses wäscht man sehr lange (noch nach der Entfernung des CuBr) mit gesättigter KBr-Lsg., dann mit W. — Schwärzlichbraun. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 390). [Zus. a. a. O. nicht angegeben. P.]

β) *Basisches.* — Man läßt NH_3 auf α) wirken oder leitet C_2H_2 in eine ammoniakalische Lsg. von KBr,CuBr. — Dunkelroter Nd. Berthelot.

b) *Cuprobromid-Kohlenoxyd.* — Die Absorption des CO in der Lsg. von CuBr in starkem wss. NH_3 (2.07 n.) strebt, ähnlich wie beim CuCl (vgl. S. 1034), mit abnehmender Konzentration an Cu einem Maximum von 22.4 l auf 1 At. Cu zu. Manchot u. Friend.

c) *Cupribromidacetat-Ammoniake.* α) $CuBr(C_2H_3O_2),2NH_3$. — 1. Man schüttelt 5 g $CuBr_2$ mit 10 ccm A. und 10 ccm gesättigtem wss. NH_3, löst das blaue Ammoniumcupribromid sofort in 60 bis 70 ccm A. und 16 ccm starker Essigsäure, läßt abkühlen und langsam verdunsten. — 2. Man behandelt $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und NH_4Br mit wss. NH_3 und dann mit Essigsäure. — Tiefblaue, glänzende, luftbeständige, spröde große, anscheinend monokline Kristalle. Swl. in Alkohol. W. zers. in unreines (viel basisches Cupribromid und Acetat enthaltendes) $Cu(OH)_2$, in $(NH_4)C_2H_3O_2$ und NH_4Br. L. in starker wss. Lsg. eines Gemisches von $(NH_4)C_2H_3O_2$ und NH_4Br im Gemenge mit A.; die Lsg. wird bei 70° bis 80° nicht zers. L. in Säuren unter Zers. Durch Alkalien zersetzt. Th. W. Richards u. Shaw (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 643; *Chem. N.* **69**, (1894) 21). Vgl. auch Th. W. Richards (*Ber.* **25**, (1892) 1492).

		Richards u. Shaw.		Richards.
Cu	26.87	27.23	26.70	
Br	33.79	33.70	33.63	33.78
$C_2H_3O_2$	24.92	25.27	25.54	24.97
NH_3	14.42	14.35	14.35	
$CuBr(C_2H_3O_2),2NH_3$	100.00	100.55	100.22	99.80

Die Zahl für Br ist das Mittel aus zwei Analysen. Richards u. Shaw.

β) $CuBr(C_2H_3O_2),3NH_3,H_2O$. — Man schüttelt 2.5 g $CuBr_2$ mit 13 ccm Eisessig und 25 ccm A., leitet trocknes NH_3 im Ueberschuß ein und läßt abkühlen. Die Lsg. muß konz. sein. Bei Ueberschuß an $CuBr_2$ im Verhältnis zur Essigsäure fällt, nachdem die Lsg. dunkelpurpurn geworden ist, ein schwarzer Nd. $3CuBr_2,10NH_3$; von ihm muß die Fl., die kristallisieren soll, abdekantiert werden. — Hellblaue, glänzende, perlmutterartige Flocken von etwas weniger intensiver Farbe als die normale Verb. α). Verliert an der Luft, schneller über H_2SO_4, das W. und 1 Mol. NH_3. Swl. in Alkohol. W. zers. sofort, wobei etwas Cu in Lsg. geht. Th. W. Richards u. Whitridge (*Am. Chem. J.* **17**, (1895) 147).

	Richards u. Whitridge.	
	Berechnet.	Gefunden.
Cu	23.40	23.30
Br	29.42	29.84
$C_2H_3O_2$	21.72	22.35
NH_3	18.84	18.19

Die Zahlen für Cu und NH_3 sind die Mittel aus je 2, die Zahl für Br das Mittel aus 3 Bestimmungen. Meist hatte die Analysen-Substanz etwas W. und NH_3 verloren. Bestimmungen in der frisch bereiteten und nicht völlig getrockneten Verb. ergaben, daß das Verhältnis NH_3 : Cu nicht größer als 3 : 1 war. Richards u. Whitridge.

X. Kupfer, Kohlenstoff und Jod. a) *Cuproacetylid-Doppeljodid.* α) Cu_3C_2J,CuJ. — Man leitet C_2H_2 in eine Lsg. von CuJ in KJ, die etwas mehr als 2 Mol. KOH auf 1 Mol. CuJ enthält und trocknet den Nd. bei 90°. Ist sehr viel KOH zugegen, so erhält man Cu-reichere Prodd., z. B. Cu_3C_2J,CuJ, Cu_3C_2,CuO. — Ziegelroter bis okerfarbener Nd. NH_4SH-Lsg. gibt Cu_2S und NH_4J-Lsg. Berthelot u. Delépine (*Ann. Chim. Phys.* [7] **19**, (1900) 54).

	Berechnet.	Berthelot u. Delépine. Gefunden.	
Cu	47.7	45.9	45.7
J	47.8	47.55	

Ein zinnoberroter Nd. [von derselben Zus.?], der beständiger als die entsprechenden Bromide und Chloride ist, bildet sich, wenn man C_2H_2 sehr langsam in die Lsg. von CuJ in KJ-Lsg. leitet. Es entsteht zuerst das KJ-Doppelsalz, das man mit gesättigter Lsg. von KJ, dann mit W. wäscht. — Wss. NH_3 greift schwierig an. Kochen mit HCl entwickelt C_2H_2. Unl. in KJ-Lsg. Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [4] 9, (1866) 390).

β) *Basisches.* — Man leitet C_2H_2 in ammoniakalische Lsg. von KJ,CuJ. Berthelot.

b) *Cuprojodid-Kohlenoxyd.* — Die Lsg. von CuJ in 2.07 n. wss. NH_3 absorbiert mit abnehmender Konzentration an Cu zunehmende Mengen von CO bis zu einem Maximum von 22.4 l auf 1 At. Cu (vgl. CuCl-Verb., S. 1034). Eine Lsg. von CuJ in wss. $Na_2S_2O_3$ sowie eine Mischung von CuJ mit HJ nehmen bei gewöhnlicher Temp. kein CO auf. Auch mit n/30. NH_3 bleibt die Rk. aus oder ist ungemein langsam. Manchot u. Friend.

c) *Cuprijodidacetat-Ammoniak.* $CuJ(C_2H_3O_2),3NH_3$. — 1. Man fügt zu einer k. Lsg. von 12 g $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ in 50 ccm wss. NH_3, D. 0.90, 30 ccm 57 % ige Essigsäure, 6 g NH_4J und 50 ccm A., kocht auf dem Wasserbade und läßt langsam an der Luft verdunsten. — 2. Man leitet NH_3 in 4 g fein gepulvertes $Cu(C_2H_3O_2),H_2O$, welches mit 10 ccm W., 20 ccm A. und 8 ccm Eisessig angerührt ist, bis sich das Salz gelöst hat, fügt 3.5 g NH_4J zu, läßt 6 Stunden stehen, wäscht mit A. und trocknet möglichst schnell zwischen Fließpapier. Das Salz wird reiner bei Anwendung von mehr A. Die Methode 1) ist vorzuziehen. — Tiefblaue, glänzende, monokline Platten. Nicht sehr beständig an der Luft, aber mehr als das Chlorid und das Bromid; nach langer Zeit werden die Kristalle matt und dunkel und verlieren langsam an Gewicht. W. zers. sofort, wobei ein Teil des Cu sich löst, der andere als basisches Salz zurückbleibt. Säuren machen J frei und fällen CuJ. Th. W. Richards u. Oenslager (*Am. Chem. J.* 17, (1895) 298; *Proc. Am. Acad.* 23, (1895/96) 79).

		Richards u. Oenslager.
Cu	21.15	20.96
J	42.19	42.43
$C_2H_3O_2$	19.63	19.66
NH_3	17.03	16.93
$CuJ(C_2H_3O_2),3NH_3$	100.00	99.98

Die Zahlen sind Mittel aus Analysen verschieden dargestellter Prodd., und zwar für Cu aus 2, für NH_3, J und $C_2H_3O_2$ aus je 3 Bestimmungen. Alle Bestandteile in ein und demselben Präparat sind nicht bestimmt worden.

d) *Cupriacetat-Ammoniak mit Cuprijodidacetat-Ammoniak.* $7[Cu(C_2H_3O_2)_2,2NH_3],CuJ(C_2H_3O_2)2NH_3$. — Man läßt die Mutterlauge von der Darst. der Verb. c) nach 2) lange Zeit stehen und trennt mechanisch die etwa ½ cm langen blauen von den kohlschwarzen hexagonalen Kristallen. (Zus. letzterer unbekannt.) — Dagegen, daß ein Gemisch von Ammoniumcupriacetat, $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und NH_4J vorliegt, spricht, daß der Hauptprismenwinkel über 71°30′, für Ammoniumcupriacetat 70° ist, daß sämtliche Kristalle J enthalten, und daß eine ähnliche Verb. existiert, die, statt NH_3 Anilin und statt J Brom enthält. Th. W. Richards u. Oenslager (*a. a. O.* 301).

	Berechnet.	Richards u. Oenslager. Gefunden. 1)		2)	Mittel.
Cu	28.35	27.78		28.11	27.95
NH_3	15.22	15.25	14.93	14.99	15.05
J	7.07	7.07		7.39	7.23

e) $CuJ_2,CuC_2O_4,4NH_3,6H_2O$. — Die Verb. $3CuJ_2,10NH_3$ oder die stahlblaue Lsg. von $CuJ_2,4NH_3$ in wss. KJ wird mit $K_2C_2O_4$ versetzt. — Lebhaft blau gefärbter, kristallinischer Nd. Enthält komplexe Kationen $\left[Cu{<}^{J}_{(NH_3)_2}\right]^{\cdot}$. — Konstitution vgl. Original. — Kohlschütter mit Pudschies (*Ber.* 37, (1904) 1158).

	Kohlschütter mit Pudschies.	
	Berechnet.	Gefunden.
Cu	19.64	20.54
J	39.25	38.55
C_2O_4	13.70	13.32
NH_3	10.59	11.20

XI. Verbindungen von Oxyden und Salzen des Kupfers mit organischen Stoffen.

A. Von Kupferoxyden. A[1]. Von Cuprohydroxyd. *Mit Thioharnstoff.* — $CuOH,3CSN_2H_4$. — Man schüttelt eine konz. wss. Lsg. von $CuCl,3CSN_2H_4$ mit frisch gefälltem Ag_2O in der Kälte und filtriert AgCl schnell ab. — Die Lsg. zers. sich sofort unter Abscheidung von Cu_2S, gibt aber mit Säuren die entsprechenden Salze enthält also „Cuprotrithiokarbamidhydroxyd". Loewenstamm (*Dissert.*, *Berlin* **1901**); Rosenheim u. Loewenstamm (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 69).

A[2]. Von Cuprioxyd. *Mit Oxamid.* $5CuO,4C_2O_2(NH_2)_2$ — 1. Man kocht Oxamid mit W. unter allmählichem Zusatz von CuO, bis dieses nicht mehr entfärbt wird, setzt noch etwas Oxamid zu und kocht mit vielem W. zur Entfernung des überschüssigen Oxamids aus. Toussaint (*Dissert.*, *Göttingen* **1861**; *Ann.* **120**, (1861) 237). — 2. Man fügt zu h. Oxamid-Lsg. $Cu(C_2H_3O_2)_2$, bis die Fl. blau wird, läßt den Nd. absetzen, gießt die Mutterlauge noch warm ab und behandelt den Nd. so lange mit sd. W., wie dieses beim Erkalten noch Oxamid abscheidet. Man kann auch die Lsgg. kalt zusammenbringen und erwärmen. Immer wird Essigsäure frei. Scheitz, Marsh u. Geuther (*Jenaische Z.* 4, (1868) 1; *Z. Chem.* [2] 4, (1868) 302). — Grünes, leichtes, sehr lockeres, hygroskopisches Pulver. Scheitz, Marsh u. Geuther. Kann bis 140° ohne Gewichtsverlust, Toussaint, ohne wesentlichen noch höher erhitzt werden. Die Suspension in W. wird durch H_2S leicht zersetzt. Scheitz, Marsh u. Geuther. Stärkere Mineralsäuren zerlegen. Toussaint. Wirken sie in der Kälte, so löst sich nur CuO. Ebenso wirkt konz. Essigsäure und konz. wss. NH_3, während verd. Essigsäure und verd. wss. NH_3 fast ohne Wrkg. sind. Scheitz, Marsh u. Geuther. [Analysen sind in Z. Chem. nicht angegeben.]

A[3]. Von Cuprihydroxyd. *Mit Phenol.* $3Cu(OH)_2,2C_6H_6O$. — Man gibt 12 T. wss. $CuSO_4,5H_2O$ zu 15 T. wss. KOH,C_6H_6O, läßt 24 Stunden stehen und trocknet über H_2SO_4. Bei umgekehrter Operation erhält man Verbb. von wechselnder Zus. — Grünes Pulver. Unschmelzbar. Zers. sich völlig bei mehrstündigem Erhitzen. H_2O ist nicht ohne Zers. zu entfernen. L. in Säuren. Das Mol.-Verhältnis wurde durch 4 Analysen festgestellt, deren Ergebnisse nicht angegeben sind. CuO 55.88%. Romei (*Bull. soc. chim.* [2] **11**, (1869) 121).

B. Von Kupfernitrat. —

B[1]. Von Cupronitrat. 1. *Mit Phenylhydrazin.* — Die Additionsprodukte der Cuprosalze mit Phenylhydrazin sind l. in $Na_2S_2O_3$-Lsg., fast unl. in k. W., unl. in A. und Ae., die ihnen $C_6H_5.N_2H_3$ entziehen. Luft, besonders feuchte, verändert. Bei wenig erhöhter Temp. zersetzt. Moitessier (*Bull. soc. chim.* [3] 21, (1899) 666). Ueber Einw. des $C_6H_5.N_2H_3$ auf Cuprisalze vgl. diese und unten.

Cupronitrat-Phenylhydrazin (?). — Entsteht vielleicht, wenn man wie bei der Verb. mit Cu_2SO_4 arbeitet, in mkr. äußerst unbeständigen Kristallen. Moitessier.

2. *Mit Pyridin.* — Die durch Behandeln von sehr verd. lauer $Cu(NO_3)_2$-Lsg. mit überschüssigem Pyridin erhaltene Lsg. entfärbt sich in einigen Min. beim Schütteln mit gefälltem Cu unter Luftabschluß. Zugleich bildet sich ein gelblicher, u. Mk. aus kleinen Prismen und amorphen Körnern bestehender Nd., der an der Luft sehr veränderlich ist. Moitessier.

3. *Mit Thioharnstoff.* — Diese Verbb. und ähnliche anderer Cuprosalze sind Salze eines Cu-haltigen Thioharnstoffs. Rathke. — a) $CuNO_3,2CSN_2H_4,H_2O$ *bzw.* $[Cu(CSN_2H_4)_2(H_2O)]NO_3$. — Man versetzt eine verd. Lsg. (20 g in 1 l) von $CuCl,3CSN_2H_4$ mit einer Lsg. von KNO_3 oder mit verd. HNO_3 und reinigt durch Erwärmen auf 70° und Kristallisieren. — Seidenfeine lange Nadeln. Schmp. 100°. Kohlschütter (*Ber.* **36**, (1903) 1153). — Leichter zersetzlich als $CuCl,3CSN_2H_4$. Brittlebank (*Dissert., Strassburg* 1905), Kohlschütter u. Brittlebank (*Ann.* **349**, (1906) 240). Leitfähigkeit einer frischen (II) und einer 24 Stunden alten Lsg. (I) nach Rosenheim u. Stadler (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 4):

	v	32	64	128	256	512	1024
I	$\varkappa_{25}$	0.271×10^{-2}	0.144×10^{-2}	0.764×10^{-2}	0.403×10^{-3}	0.217×10^{-3}	0.111×10^{-3}
	μ	86.7	92.1	97.8	103.0	110.8	113.5
II	$\varkappa_{25}$	0.267×10^{-2}	0.145×10^{-2}	0.767×10^{-3}	0.413×10^{-3}	0.216×10^{-3}	0.108×10^{-3}
	μ	85.5	92.6	98.1	105.7	110.4	110.6

Leitfähigkeit nach Kohlschütter u. Brittlebank bei 25°:

v	32	64	128	256	512
μ	83.91	87.96	102.03	107.41	116.61

Bei $v = 1024$ trat so starke Zers. ein, daß μ nicht mehr zu bestimmen war. Die Wanderungsgeschwindigkeit ist 97.9, die des Kations 32.8. Bei $v = 51.3$ Mol.-Gew. gef. 212 (ber. 295), daraus Gefrierpunktserniedrigung 1.39, Dissoziation 0.39 (aus der mol. Leitfähigkeit 0.86). — Bei der Umsetzung mit Alkalihalogeniden entstehen höchst komplizierte, aber einheitliche Doppelverbindungen; aus der nicht zu verd. Lsg. scheidet Alkalichlorid $CuCl,2CSN_2H_4$ ab: die Leitfähigkeit der Verb. a) geht durch Zusatz der äquivalenten Menge von KCl in verd. Lsg. um 45% zurück. Kohlschütter u. Brittlebank.

	Berechnet.	Kohlschütter. Gefunden.	
Cu	21.35	21.06	21.66
S	21.69	21.45	

b) $5CuNO_3,11CSN_2H_4,4H_2O$ *bzw.* $[Cu(CSN_2H_4)_3]NO_3,4[Cu(CSN_2H_4)_2(H_2O)]NO_3$. — Aus einer gesättigten Lsg. der Verb. d, α) durch verd. HNO_3. — Feine Nadeln. Kohlschütter u. Brittlebank.

	Berechnet.	Kohlschütter u. Brittlebank. Gefunden.
Cu	20.54	20.22
S	22.96	22.61

c) $3CuNO_3,7CSN_2H_4,2H_2O$ *bzw.* $Cu_3(CSN_2H_4)_7(H_2O)_2(NO_3)_3$, d. h. Polymerisations-Prod. von 1 Mol. $[Cu(CSN_2H_4)_3]NO_3$ mit 2 Mol. $Cu(CSN_2H_4)_2(H_2O)NO_3$. — Man löst die in der Lsg. von $CuCl,3CSN_2H_4$ durch KNO_3 erhaltene Fällung (vgl. Verb. d, α) in 80%ig. A. und versetzt mit Ae. — Feine, schimmernde Blättchen, u. Mk. Parallelopipede mit scharfem Umriß. Schmp. 96°. Kohlschütter.

	Berechnet.	Kohlschütter. Gefunden.	
Cu	20.04	20.83	20.46
N	25.24	25.18	
S	23.75	23.52	

d) $2CuNO_3,5CSN_2H_4$. α) *Mit* 1 *Mol.* H_2O, *bzw.* $Cu_2[(CSN_2H_4)_3[CSN_2H_4)_2(H_2O)](NO_3)_2$. — Man versetzt die Lsg. von 4 g $CuCl,3CSN_2H_4$ in 100 ccm W. mit der äquivalenten Menge KNO_3 und engt auf $^1/_3$ des Volumens ein. — Kugelige Aggregate prismatischer Nadeln. Schmp. 86° bis 88°. Ll. in wenig Wasser. Kohlschütter.

	Berechnet.	Kohlschütter. Gefunden.
Cu	19.45	19.70
S	24.69	24.81

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O, *bzw.* (vgl. CuCl-Verbb. weiter unten) *Cuprothiocarbamidnitrat* $[Cu_2(CSN_2H_4)_5](NO_3)_2,2H_2O$. — Man erhitzt eine wss. Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ unter Zusatz von Thioharnstoff, filtriert von dem starken Absatz von S ab und läßt erkalten. — Weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Sehr zersetzlich, daher nicht umzukristallisieren. Loewenstamm (*Dissert., Berlin* **1901**); Rosenheim u. Loewenstamm (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 68).

	Berechnet.	Rosenheim u. Loewenstamm. Gefunden.		
Cu	19.02	16.16	16.58	20.47
N	25.19	24.92	25.08	
S	24.00	25.06	25.02	

Die Verb. war wohl unrein. Doch spricht die Zus. der entsprechenden $CuSO_4$-Verb. für obige Formel. Rosenheim u. Loewenstamm. — Die Verb. ist jedenfalls ein Gemenge. Kohlschütter.

e) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Aus $Cu(NO_3)_2$ und Thioharnstoff lassen sich wl. farblose Kristalle erhalten, die trocken vollkommen haltbar sind, beim Vers. des Umkristallisierens aber teilweise zers. werden, indem die Fl. allmählich blau wird und S abscheidet. In der jedenfalls mit Thioharnstoff verunreinigten Substanz wurde Cu : S_β (über S_α und S_β vgl. die CuCl-Verb.) = 1 : 3.3, Cu : S_α = 1 : 0.5 gefunden, so daß auf 1 At. Cu 3.8 Mol. Thioharnstoff kommen. Rathke (*Ber.* **17**, (1884) 303).

B². Von Cuprinitrat. 1. *Mit Aethylendiamin.* — $Cu(NO_3)_2,C_2H_4.2NH_2$ ist nicht bekannt. Bei der Konzentration mol. Mengen der Bestandteile scheiden sich unter verschiedenen Bedingungen grüne unl. basische Salze ab. Grossmann u. Schück (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 15).

a) $Cu(NO_3)_2,2C_2H_4.2NH_2,2H_2O$. — Man setzt 2 Mol. Aethylendiamin zu stark konz. $Cu(NO_3)_2$-Lsg. — Dunkelblaue, glitzernde sechsseitige Blättchen. Sehr beständig. Schmp. 213°. Ll. in W. blauviolett. Grossmann u. Schück.

	Berechnet.	Grossmann u. Schück. Gefunden.
Cu	18.49	18.84
$C_2H_4.2NH_2$	34.88	34.99
H_2O	10.46	10.11

b) $Cu(NO_3)_2,3C_2H_4.2NH_2,2H_2O$. — Man dampft die dunkelblaue, 3 Mol. Aethylendiamin enthaltende Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ auf dem Wasserbade bis zur Kristallbildung ein, läßt abkühlen und kristallisiert das Magma aus wenig W. um. — Blauviolette, stark glänzende Schuppen. Zers. sich beim Erhitzen häufig unter Verpuffen. Durch Gefrierpunktserniedrigung erhält man etwa 1/3 des Mol.-Gew. A. Werner u. Spruck (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 220).

	Berechnet.	Werner u. Spruck. Gefunden.
C	17.85	17.75
H	6.94	6.70
N	27.77	27.76

2. *Mit Pyridin.* a) $Cu(NO_3)_2,2C_5H_5N$. α) *Wasserfrei.* — Man erhitzt Salz c, α) zwei Tage auf 100°. Gewichtsverlust gef. 31.36, 31.79, 31.62%; ber. 31.37%. Cu gef. 18.29, 18.0%; ber. 18.39%. Auch aus Salz d, α u. β) (s. dieses). — Hellblaues Pulver. Schmilzt gegen 155° zu einer tiefblauen Fl., die zu blauen Prismen erstarrt. Löslich in W. zu einer schwach nach Pyridin riechenden Fl. Pimmer (*Dissert. Zürich*); Pfeiffer u. Pimmer (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 101).

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — 1. Man läßt die alkoh. Mutterlaugen von der Darst. und der Umkristallisation des Salzes b) an der Luft langsam verdunsten. — 2. Man läßt Salz c, α) bis zum konstanten Gewicht an der Luft liegen. Bei 0.5 g werden in etwa 20 Tagen 2 Mol. Pyridin durch 2 Mol. W. ersetzt. — Blaue, große, flache, durchsichtige Tafeln mit oft hexagonaler Umgrenzung (1) oder lichtblaues Pulver (2). Pfeiffer u. Pimmer.

		Pfeiffer u. Pimmer. Gefunden.								
		1.				2.				
	Ber.	aus Aethylalkohol.			aus Methylalkohol.					
Cu	16.65	16.62	16.64	16.30	16.64	17.00				
N	14.70		14.68			14.63	14.80			
C	31.42		31.48		31.58					
H	3.67		3.53		3.78					
Gewichtsverlust des Salzes c	24.3							24.17	24.28	24.2

γ) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man läßt die gepulverte Verb. $Cu(NO_3)_2,4C_5H_5N,6H_2O$ an der Luft liegen. — Hellblaues Pulver. Wird bei sehr langem Erhitzen auf 100° in einem Strome trockener Luft grünlich, verliert Pyridin vollständig und hinterläßt $Cu(NO_3)_2$. Die etwas feuchte Verb. wird bei vorsichtigem Erhitzen indigoblau, schmilzt dann im Kristallwasser und gibt Pyridin ab, welches mit grün gesäumter Flamme brennt. Am Ende der Verbrennung tritt eine kleine Explosion ein; zurück bleibt CuO. Tombeck (*Ann. Chim. Phys.* [7] 22, (1901) 121).

Wasserfrei.	Berechnet.	Tombeck. Gefunden.
Cu	20.78	20.62
N	18.33	18.22
C	39.27	39.54
H	3.27	3.39

Der Gehalt an H_2O beträgt 19.19 %. Tombeck.

b) $Cu(NO_3)_2,3C_5H_5N$. — Man kristallisiert das teilweise in a, α) durch Erhitzen umgewandelte Salz c, α) aus sd. abs. A. oder aus Methylalkohol und kristallisiert so lange um, bis die Mutterlauge rein blau ist. Salz c, α) allein gibt durch einstündiges Kochen mit absol. A. in nicht zu konz. Lsg. ein Gemenge von Salz b) und c, α). — Azurblaue kompakte Kristalle. Löslich in W. mit einer dem Salz c, α) gleichenden Nuance zu einer stark nach Pyridin riechenden Fl. Aus konz. wss. Lsg. kristallisieren violette Kristalle, unter Zusatz von Pyridin tieferblaue. Nimmt in einer Pyridinatmosphäre oder beim Verreiben mit Pyridin 54.2 % auf (ber. für 3 Mol. Pyridin 55.8 %) und färbt sich kobaltblau. Pfeiffer u. Pimmer.

	Berechnet.	Pfeiffer u. Pimmer. Gefunden.		
Cu	14.96	14.76	15.10	15.14
N	16.50	16.57	16.35	16.50
C	42.39	41.73	41.85	42.00
H	3.53	3.82	3.62	3.74

c) $Cu(NO_3)_2,4C_5H_5N$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man verreibt Kristalle von $Cu(NO_3)_2$ mit Pyridin zu einem dicken Brei unter Kühlung, so daß die Temp. nicht über 40° steigt, trocknet über $CaCl_2$ oder preßt auf einer Thonplatte ab und kristallisiert aus h. A. um. Sehr gute Ausbeute. Pfeiffer u. Pimmer. — 2. Man versetzt k. gesättigte $Cu(NO_3)_2$-Lsg. mit überschüssigem reinen Pyridin. Unter sehr starker Erwärmung wird die Lsg. dunkelviolett. Grossmann (*Ber.* 37, (1904) 1254). — Blauviolette, anscheinend monokline Kristalle, Pfeiffer u. Pimmer; stark pleochroitische Pyramiden, Grossmann. Ll. in W. und A. zu einer tiefblauen, stark nach Pyridin riechenden Fl. An der Luft — wird die Verb. matt und heller, Grossmann — entsteht all-

mählich Salz a, β); beim Erhitzen Dipyridin. Nimmt in einer Pyridin-Atmosphäre oder beim Verreiben mit Pyridin 2 Mol. Pyridin auf. PFEIFFER u. PIMMER.

	PFEIFFER u. PIMMER.					GROSSMANN.	
	Berechnet.	Gefunden.				Gefunden.	
Cu	12.62	13.02	12.62	12.67	12.56	12.78	12.94
N	16.71				16.80		
Pyridin-N	11.15					10.59	10.60
C	47.66			47.71	47.56		
H	3.97			4.32	4.34		

β) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man setzt zu $Cu(NO_3)_2$-Lsg. einen großen Ueberschuß von Pyridin und läßt die h. gewordene Lsg. erkalten. Durch wenig Pyridin fällt himmelblaues $Cu(OH)_2$. Dieses löst sich ziemlich schwer in überschüssigem Pyridin, wobei das Gefäß so warm wird, daß es kaum in der Hand zu halten ist, und die Farbe der Lsg. dunkelindigoblau wird. — Indigoblaue dicke prismatische Kristalle. Wird an der Luft schnell trübe, indem sich die Oberfläche mit einem hellblauen Pulver bedeckt, schneller beim Erhitzen im Luftstrome, wobei W. und Pyridin entweichen (vgl. $Cu(NO_3)_2,2C_5H_5N,4H_2O$). Entzündet sich lebhaft bei ziemlich schwachem Erhitzen. TOMBECK.

Wasserfrei.	Berechnet.	TOMBECK. Gefunden.
Cu	12.59	12.50
C	47.66	47.60
H	3.97	4.01
N	16.68	16.72

Gehalt an H_2O 17.78 %. TOMBECK.

d) $Cu(NO_3)_2,6C_5H_5N$. α) *Wasserfrei.* — Man verreibt Salz a, α) b) oder c, α) mit Pyridin oder läßt in einer Pyridin-Atmosphäre stehen und kristallisiert aus käuflichem h. Pyridin um. — Kobaltblaue, glänzende, kleine, kompakte, oft schief oktaedrische Kristalle. Verwittert an der Luft unter Beibehaltung der Kristallform zu c, α). In Pyridin-Atmosphäre unverändert aufzubewahren. Beim Erhitzen bis 100° 47.9 und 47.7 % (für B. von Salz a, α) ber. 47.8 %) Gewichtsverlust. Umkristallisieren aus A. gibt Salz c, α). Fast unl. in w. absol. Pyridin und in k. feuchtem, ll. in h. wasserhaltigem Pyridin. (Cu gef. 9.35, 9.38, 9.44; ber. 9.61 %.) PFEIFFER u. PIMMER.

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man gibt 25 ccm Pyridin zu der Lsg. von 11 g $Cu(NO_3)_2$ in 6 g W., läßt die sehr h. gewordene tiefblaue Lsg. abkühlen, trocknet schnell zwischen Fließpapier und gibt in ein verschlossenes Glas. — Tiefblaue kleine Kristalle, etwas mehr violettstichig als Salz α). Verwittert an der Luft bald unter Pyridinabgabe und Violettfärbung. Beim Erhitzen auf 100° entsteht Salz a, α) (ber. 51.75, gef. 51.56 % Gewichtsverlust; im Rückstand ber. 18.39 % Cu, gef. 18.42 %). PFEIFFER u. PIMMER (mit P. KOCH).

	Berechnet.	PFEIFFER u. PIMMER. Gefunden.	
Cu	8.81	8.57	8.75
C	50.31		51.06
H	5.03		5.50

e) *Pyridinnitrat-Cuprinitrat.* — Man dampft eine wss. mit $Cu(NO_3)_2$ versetzte Lsg. von Pyridinnitrat auf dem Wasserbade zur Trockne, löst in h. W., läßt stehen und kristallisiert aus h. A. um. — Blaue gut ausgebildete luftbeständige Kristalle, u. Mk. lange prismatische Nadeln, häufig in garbenförmiger Anordnung. Löslich in W. und A., unl. in Ae. Wurde quantitativ nicht untersucht. PINCUSSOHN (*Dissert., Berlin* **1897**, 27; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 389).

3. *Mit Homologen des Pyridins.* a) *Mit α-Pikolin.* α) $Cu(NO_3)_2,2C_6H_7N,4H_2O$. — Aus 3, a, β) durch vorsichtiges Erwärmen. TOMBECK (*a. a. O.*, 130).

β) $Cu(NO_3)_2,4C_6H_7N,6H_2O$. — Man setzt zu wss. $Cu(NO_3)_2$-Lsg. Pikolin, trennt nach Zusatz von überschüssigem Pikolin, welches den unter merklicher Wärmeentwicklung gefallenen amorphen grünlichen Nd. schwierig unter starker Blaufärbung unvollkommen löst, die tiefblaue Lsg. von dem Nd., dampft ein und läßt einige Tage stehen. — Indigoblaue, glänzende, kleine Kristalle in Form flacher Rhomben, zu einem Haufwerk vereinigt. Wird an der Luft allmählich violett. Verliert beim Erwärmen W. und Pikolin und gibt α). Schmilzt bei schnellem Erhitzen unter Aufblähen zu einer grünlichen M. und verbrennt dann plötzlich zu CuO. Löslich in k. W. und A. ohne Zers.; erwärmt man die Lsgg., so trüben sie sich und wird die Verb. unter Entw. von Pikolin zersetzt. TOMBECK.

		TOMBECK.
Wasserfrei.	Berechnet.	Gefunden.
Cu	11.37	11.41
N	15.01	14.89
C	51.47	51.56
H	5.01	5.17

b) *Mit α-Lutidin.* $Cu(NO_3)_2,4C_7H_9N,6H_2O$. — Man löst den in w. konz. $Cu(NO_3)_2$-Lsg. durch Lutidin entstehenden Nd. im Ueberschuß auf, dampft die dunkelgrüne Lsg. zur Sirupkonsistenz ein, läßt stehen und wäscht mit h. A. — Dunkelblaue, voluminöse Kristalle. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Kristallwasser, bläht sich auf und verbrennt schließlich zu CuO. Löslich in W. mit dunkelblauer Farbe, swl. in k. A. Die wss. Lsg. trübt sich beim Kochen und riecht zugleich stark nach Lutidin. TOMBECK (*a. a. O.*, 136).

		TOMBECK.
Wasserfrei.	Berechnet.	Gefunden.
Cu	10.31	10.39
N	13.64	13.56
C	50.13	50.10
H	5.85	5.80

Gehalt an H_2O 14.97 %. TOMBECK.

c) *Mit Collidin.* — Collidin gibt in wss. oder alkoh. $Cu(NO_3)_2$-Lsg. einen grünen Nd. Er löst sich nicht im Ueberschuß der Base und schwärzt sich bald unter der Mutterlauge, auch wenn man abkühlt. TOMBECK (*a. a. O.*, 138).

4. *Mit Toluidin.* $Cu(NO_3)_2,2C_7H_9N$. — Man versetzt α) überschüssiges wss. $Cu(NO_3)_2$ mit alkoh. Lsg. von p-Toluidin oder tropft β) erstere zu einem Ueberschuß von letzterer, wäscht und trocknet bei 110°. — Gelblichgrüner kristallinischer Nd., ziemlich ll. in W., swl. in Alkohol. LACHOWICZ (*Monatsh.* **10**, (1889) 896).

		LACHOWICZ. Gefunden.	
	Berechnet.	α)	β)
Cu	16.71	17.06	16.98
Base	53.3	52.5	

5. *Mit Chinolin.* — Aus $Cu(NO_3)_2$-Lsg. fällt Chinolin Flocken von basischem Salz. BOSSBACH (*Ber.* **23**, (1890) 435). Vgl. a. unten.

$Cu(NO_3)_2,2C_9H_7N$. — Man verreibt $Cu(NO_3)_2$ mit reinem Chinolin und trocknet bei 60° (1) oder kristallisiert noch aus heißem A. um (2). — Indigoblaues kristallinisches Pulver (1) oder durchsichtige Nädelchen (2). Schmp. gegen 245° bis 250°. Beim Erhitzen entstehen basische Salze. Unl. in W. und k. A., wl. in w. A. L. in wss. NH_3 unter Abscheidung öliger Tropfen von Chinolin. PFEIFFER u. PIMMER (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 107).

		PFEIFFER u. PIMMER. Gefunden.		
	Berechnet.	1.		2.
Cu	14.25	14.23	14.43	14.09
N	12.56	12.20		12.51

C. Von Cuprobisulfit. 1. *Mit Anilin.* $CuHSO_3,C_6H_5.NH_2$. — 1. Man mengt 250 ccm sd. 10 %ige mit 21 % H_2SO_4 angesäuerte $CuSO_4$-Lsg. mit 400 ccm $2^1/_2$ %ig. sehr h. wss. Anilin-Lsg., fügt 40 ccm $NaHSO_3$-Lsg., D. 1.38, die mit 200 ccm k. W. verd. ist, hinzu, läßt erkalten, wäscht und streicht dünn auf poröse Platten. — 2. Man kann auch $CuHSO_3$ mit wss. Anilin behandeln oder wss. Anilin zu einer mit SO_2 gesättigten $CuSO_4$-Lsg. fügen. — Gelblichweiße, seidige, hexagonale Blättchen. Trocken an der Luft und am Licht unveränderlich. Swl. in W. und A., l. in wss. NH_3 und HCl. Denigès (*Compt. rend.* **112**, (1891) 803).

	Berechnet.	Denigès. Gefunden.	
CuO	33.33	33.40	33.35
SO_2	26.15	26.95	26.30
C	30.32	30.20	30.09
H	3.37	3.50	3.43

2. *Mit Toluidin.* $CuHSO_3,C_7H_9N$. a) *Orthoverbindung.* — Man setzt 40 ccm $NaHSO_3$-Lsg., D. 1.38, die mit 100 ccm W. verdünnt ist, zu einer h. Mischung aus sd. $CuSO_4$-Lsg. (25 : 250) und der Lsg. von 10 g o-Toluidin in 300 ccm W. und 10 bis 12 ccm Essigsäure, wäscht mit k. W. und trocknet schnell auf poröser Platte. — Gelblichweiße hexagonale Blättchen. Trocken an der Luft und am Licht beständig. (Ber. 31.61; gef. 31.50 % CuO.) Denigès (*a. a. O.*, 871).

b) *Paraverbindung.* — Man verfährt wie bei a), filtriert aber das Doppelsulfat von Cu und Toluidin vor Zusatz von $NaHSO_3$ ab. Eigenschaften wie bei a). (Ber. 31.61; gef. 31.60 % CuO.) Denigès.

3. *Mit m-Xylidin.* $CuHSO_3,C_8H_{11}N$. — Man verfährt wie bei der Verb. 2, a). Eigenschaften wie bei 2, a). (Ber. 29.94; gef. 29.80 % CuO.) Denigès.

D. Von Kupfersulfat. — *Uebersicht*: D^1. *Cuprosulfat.* 1. Mit Phenylhydrazin, S. 1044. — 2. Mit Pyridin, S. 1044. — 3. Mit Thioharnstoff, S. 1044. — D^2. *Cuprisulfat.* 1. Mit Methylalkohol, S. 1045. — 2. Mit Alkylaminen, S. 1046. — 3. Mit Aethylendiamin, S. 1046. — 4. Mit Guanidin, S. 1046. — 5. Mit Glykokoll, S. 1046. — 6. Mit Dicyandiamid, S. 1046. — 7. Mit Pyridin, S. 1046. — 8. Mit Homologen des Pyridins, S. 1049. — 9. Mit Dipyridyl, S. 1050. — 10. Mit Anilin, S. 1050. — 11. Mit Toluidin, S. 1051. — 12. Mit Naphtylamin, S. 1051. — 13. Mit Chinolin, S. 1051. — 14. Mit Phenantrolin, S. 1051. — 15. Mit Triäthylphosphinoxyd, S. 1052.

D^1. Von Cuprosulfat. — 1. *Mit Phenylhydrazin* (?). — Tröpfelt man 1 %ige $CuSO_4$-Lsg. unter Schütteln in die zehnfache Menge von wss. Phenylhydrazin, so erhält man unter Entw. von N einen rosaweißen Nd. von prismatischen Nadeln, der sich, an der Luft schnell, unter Bräunung zersetzt. Moitessier (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 668).

2. *Mit Pyridin* (?). — Entsteht jedenfalls, wenn man bei Luftabschluß gefälltes Cu auf $CuSO_4$-Lsg. in Ggw. von Pyridin wirken läßt. Moitessier.

3. *Mit Thioharnstoff.* a) *Kupferreicher als b).* — Versetzt man eine Lsg. von Thioharnstoff mit überschüssigem $CuSO_4$, so scheidet sich ein farbloses oder gelbliches zähes Oel aus, das nach Entfernung der überstehenden Fl. an der Luft allmählich kristallinisch erstarrt. Rathke (*Ber.* **17**, (1884) 301).

b) $Cu_2SO_4,5CSN_2H_4,2H_2O$. — Ist als gemischtes Salz zweier komplexer Kationen: $[Cu(HCSN_2H_4)_3,Cu(HCSN_2H_4)_2(H_2O)]SO_4,H_2O$ aufzufassen. Kohlschütter (*Ber.* **36**, (1903) 1154). — 1. Man löst Verb. a) in wss. Thioharnstoff und engt über H_2SO_4 ein. Loewenstamm (*Dissert., Berlin* **1901**), Rosenheim u. Loewenstamm (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 68). Man löst in w. wss. Thioharnstoff, läßt erkalten und kristallisiert aus h. W. um. Rathke. — 2. Man tröpfelt zu k. Lsg. von Thioharnstoff $CuSO_4$ so lange noch die Trübung schnell wieder verschwindet und trennt die nach einiger Zeit die Fl. erfüllenden Nadeln bald, damit sich ihnen kein S beimischt. Rathke; Prätorius-Seidler (*Ann.* **179**, (1875) 139). — 3. Man setzt zur Lsg. von $CuCl,3CSN_2H_4$ verd. H_2SO_4. Rathke;

Rosenheim u. Loewenstamm. — 4. Man fügt zu k. möglichst konz. Lsg. von $CuOH,3CSN_2H_4$ verd. H_2SO_4. Rosenheim u. Loewenstamm. — Weiße, seidenglänzende, schmale Blättchen. Rathke. Teilweise mkr. Nadeln. Zersetzt sich sehr leicht unter Schwarzfärbung infolge Abscheidung von Cu_2S. Rosenheim u. Loewenstamm. Verliert das W. bei mehrtägigem Verweilen über H_2SO_4. Trocknen bei 100° zersetzt. Fast unl. in k. W., l. in heißem. Beim Kochen mit wss. NH_3 scheidet sich Cu_2S ab. Rathke.

	Berechnet.	Rathke. Gefunden.			
		α)	β)	γ)	δ)
Cu	19.83	19.50	19.82	19.36	19.67
SO_4	15.03	15.53			29.02 S (für SO_4, S_α, S_β)
S_α	5.01		5.39		
S_β	20.04		19.02	18.80	
H_2O	5.64			5.11	

	Rosenheim u. Loewenstamm. Berechnet.	Gefunden. nach 1)		3)	4)	Prätorius-Seidler. Gefunden.
Cu	19.85	20.22	17.46	20.20	19.46	20.61
C	9.39	9.20				
S	30.06	29.86	30.20	30.05	30.11	
N	21.92			21.78		17.75
H	3.76	3.84				

α) und β) waren nach 1), γ) und δ) nach 3) erhalten. Ueber S_α und S_β vgl. die CuCl-Verbb. δ) wurde mit Na_2CO_3 und $KClO_3$ im Verbrennungsrohr geschmolzen, Cu durch H_2S, dann H_2SO_4 durch $BaCl_2$ gefällt. Gesamt-S ber. 30.06 %. Rathke.

Prätorius-Seidler gab der Verb. nach der Best. des Cu und N die Formel $CuSO_4,2CSN_2H_4$, die falsch ist. Die zur Best. des N verwendete Probe war wohl stark mit Verb. a) verunreinigt. Rathke.

c) $Cu_2SO_4,H_2SO_4,4CSN_2H_4,2H_2O$ *bzw.* $[Cu(CSN_2H_4)_2(H_2O)]SO_4H$. — Aus der Lsg. von $[Cu(CSN_2H_4)_2(H_2O)]NO_3$ (s. Seite 1039) scheiden sich durch verd. H_2SO_4 federartige Kristalle des sauren Sulfats ab. Kohlschütter u. Brittlebank (*Ann.* **349**, (1906) 246).

	Kohlschütter u. Brittlebank. Berechnet.	Gefunden.
Cu	19.09	18.55
S	29.09	29.34

D². Von Cuprisulfat. 1. *Mit Methylalkohol.* a) $4CuO,3SO_3,4CH_3.OH$. — 1. Man kocht einen Tag lang die Lsg. von 25 g $CuSO_4,5H_2O$ in 1000 g Methylalkohol und trocknet über H_2SO_4 und in der Luftleere. Ausbeute 12.5 g. Läßt man eine bei 0° bereitete klare 11.5 %ige Lsg. stehen, so scheiden sich neben blumenkohlartig gruppierten kleinen Nadeln dieser Verb. harte Kristalle aus. — 2. Man schüttelt $CuSO_4$ eine Woche lang mit Methylalkohol unter Ersatz des letzteren, bis sich nichts mehr blau löst. Aus 16 g $CuSO_4$ und 160 ccm viermal erneuerten Methylalkohols 10 g der reinen Verb. — Durch den Methylalkohol werden nach 1) 73 %, nach 2) 90 % des Cu als basisches Salz gefällt, durch W. beim Kochen nur 2.5 %. — Grüne Nadeln. Ueber H_2SO_4 in der Luftleere beständig. Bei 110° leicht zersetzt. Feuchte Luft verdrängt den Methylalkohol. Löslich in W. teilweise unter Zurücklassung eines grünen stärker basischen Salzes. Auger (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1272).

	Berechnet.	Auger. Gefunden. Nach 1)	2)
Cu	36.8	35.9	36.2
SO_4	42.09	42.1	42.2

Auch *Aethylalkohol* liefert ein basisches Salz, aber in sehr kleiner Menge. Auger.

b) $CuSO_4,2CH_3.OH$. — Bildungswärme aus $CuSO_4$: + 4.88 Kal. — Man läßt unter häufigem Rühren in der Kälte sehr fein gepulvertes wasserfreies $CuSO_4$ und entwässerten Methylalkohol aufeinander wirken, filtriert die grünlichblaue Fl. ab und trocknet die Kristalle unter einer Glocke auf porösem Porzellan. $CuSO_4$ und Methylalkohol werden sofort grünlich. Letzteres beobachtete schon Klebs (*J. prakt. Chem.* [2] 25, (1882) 526). Die Mutterlauge liefert bei der Verdunstung noch eine kleine Menge der Kristalle. Forcrand (*Compt. rend.* **102**, (1886) 551; *Bull. soc. chim.* [2] **46**, (1886) 61). Ist die Menge des A. klein, so

erhält man diese Verb. mit einer Spur von a); die Menge der Verb. b) nimmt mit der des A. zu. AUGER. — Schwachgrünlichblaue, u. Mk. farblose durchsichtige kleine Kristalle. Verliert den A. bei 200° und hinterläßt $CuSO_4$. Löslich in W. und in überschüssigem Methylalkohol, so daß also $CuSO_4$ nicht zur Prüfung von Methylalkohol auf Wassergehalt dienen kann. Lösungswärme 5.34 Kal. (1 Aeq., 8° bis 10°, 1 T. auf 70 T. W.). FORCRAND.

		FORCRAND.
$CuSO_4$	71.35	70.46
$CH_3.OH$	28.65	29.54
$CuSO_4,2CH_3.OH$	100.00	100.00

	Berechnet.	AUGER. Gefunden.
Cu	28.38	28.13
SO_3	35.81	35.00

2. *Mit Alkylaminen.* — Fl. *Methylamin* bildet mit $CuSO_4$ eine intensiv blaue unl. Masse. FRANKLIN bei H. D. GIBBS (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1419). — *Aethylamin* löst $CuSO_4$ viel langsamer als wss. NH_3. Die Lsg. hält W. mit großer Kraft zurück und hinterläßt nach endlicher Verdunstung über Kalk in Aethylamin-Atmosphäre dunkelblaue Nadeln, die außerordentlich schnell W. aus der Luft anziehen. Die Lsg. setzt in Wochen $Cu(OH)_2$ ab und hinterläßt dann ein etwas helleres Salz. SCHIFF (*Ann.* 123, (1862) 49).

3. *Mit Aethylendiamin.* a) $CuSO_4,C_2H_4(NH_2)_2,3H_2O$. — Man konzentriert die mit 1 Mol. Aethylendiamin versetzte $CuSO_4$-Lsg. und läßt einige Tage stehen. — Hellblaues kristallinisches Pulver, u. Mk. feine Nadeln. Bei 260° zersetzt. Ll. in W. KJ scheidet hauptsächlich CuJ neben J aus. KSCN gibt in k. gesättigter Lsg. wl. $Cu(SCN)_2$, in der Wärme CuSCN. Entsprechend entsteht das grüne beständigere Bromid. KCN und wss. Br entfärben. $K_4Fe(CN_6)$ fällt braun, $K_3Fe(CN)_6$ gelbbraun, KOH, NH_3 und Na_2CO_3 geben selbst in der Wärme keinen Niederschlag. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Z. anorg. Chem.* 50, (1906) 16).

	Berechnet.	GROSSMANN u. SCHÜCK. Gefunden.
Cu	23.23	23.59
SO_4	35.09	35.44
$C_2H_4(NH_2)_2$	21.81	21.78

b) $CuSO_4,2C_2H_4(NH_2)_2,2H_2O$. — Man versetzt die rotblaue Lsg. von Salz c) in ziemlich viel W. mit abs. A., wäscht den Nd. mit A. und trocknet. — Violett, körnig, mikrokristallinisch. Sll. in Wasser. A. WERNER u. SPRUCK (*Z. anorg. Chem.* 21, (1899) 233).

	Berechnet.	WERNER u. SPRUCK. Gefunden.	
SO_4	34.26	34.95	
C	15.22	15.45	
N	17.76	17.77	17.91

c) $CuSO_4,3C_2H_4(NH_2)_2$. — Man setzt zu konz. $CuSO_4$-Lsg. Aethylendiamin, bis aus der dunkelblau gewordenen Lsg. ein hellblaues Kristallmehl ausfällt, saugt ab, trocknet, löst in möglichst wenig W. und dampft bis zur Kristallhaut ein. — Reinblaue Nadeln. Etwas hygroskopisch. Die konz. wss. Lsgg. sind blau, die verd. rotblau. Die Gefrierpunktserniedrigung gibt Werte für das Mol.-Gew., die weit unter dem halben liegen, so daß außer Dissoziation in 2 Ionen Aethylendiamin abgespalten wird. Cu wird schwierig, auch durch unterphosphorige Säure, gefällt. A. WERNER u. SPRUCK.

	Berechnet.	WERNER u. SPRUCK. Gefunden.
Cu	18.63	18.26
SO_4	28.29	28.92
N	24.73	24.48

4. *Mit Guanidin.* — Konnte nicht erhalten werden. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Chem. Ztg.* 30, (1906) 1206).

5. *Mit Glykokoll.* $CuSO_4,4CH_2.NH_2.CO_2H,H_2O$. — Die blauen Lsgg., die durch Zusatz von Glykokoll zu $CuSO_4$-Lsg. entstehen, und die mit KOH keinen Nd., wohl aber mit $K_4Fe(CN)_6$ und NH_4SH Ndd. geben, enthalten ein Salz mit dem komplexen Kation $Cu(CH_2.NH_2.CO_2H)_4$. Barker (*Trans. Faraday Soc.*; *Chem. N.* 97, (1908) 37; *Elektrochem. Z.* **15**, (1908) 81, 103, 125, 144).

6. *Mit Dicyandiamid.* $CuSO_4,2C_2H_4N_4,4H_2O$. — Die wss. Lsg. der Komponenten trübt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade nach kurzer Zeit und gibt dann einen dicken, hellblauen, kristallinischen Nd. Das hellblaue Filtrat gibt grüne basische Prodd. von nicht konstanter Zus. — Verliert bei 125° das W. und wird dunkelgrün. Grossmann u. Schück (*Ber.* **39**, (1906) 3592).

	Berechnet.	Grossmann u. Schück. Gefunden.
Cu	15.90	15.98
SO_4	24.00	23.86
H_2O	18.00	18.21

7. *Mit Pyridin.* a) $4CuSO_4,C_5H_5N,2H_2O$. — Die Verb. b, α) nimmt bei mehrstündigem Erhitzen auf 110° eine dem Schweinfurter Grün ähnliche Farbe an. (Gef. 43.43, ber. 42.61 % SO_3.) Reitzenstein (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 288).

b) $2CuSO_4,C_5H_5N$. α) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man entwässert $CuSO_4,5H_2O$ und trägt noch heiß in überschüssiges Pyridin ein, wobei sofort Blaufärbung eintritt, saugt nach mehrstündigem Stehen ab und trocknet zwischen Fließpapier. — Dunkelblaues, stark nach Pyridin riechendes Kristallpulver. Kaltes W. löst teilweise unter B. eines basischen Salzes. Unl. in Pyridin, wl. in h. abs. A.; sd. A. gibt ein grünes Pulver. Reitzenstein.

	Berechnet.	Reitzenstein. Gefunden.	
Cu	30.36	31.13	29.77
SO_3	38.55	38.62	
N	3.37	3.73	

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man überläßt b, α) mehrere Stunden der Einw. der Luft. — Blaugrün. Reitzenstein.

	Berechnet.	Reitzenstein. Gefunden.
Cu	26.86	26.77
SO_3	34.11	33.11

c) $CuSO_4,C_5H_5N$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man kocht die Verb. $2CuSO_4,3C_5H_5N$ mit absol. A. und gießt die Lsg. von dem aus diesem Salz bestehenden Rückstand ab. Reitzenstein. — 2. Man erhitzt $CuSO_4,4C_5H_5N$ (s. dieses) einige Stunden auf 100°. — Mattgrün. Reitzenstein. In der Farbe Schweinfurter Grün ähnlich. Jörgensen.

	Berechnet.	Reitzenstein. Gefunden.
Cu	26.47	26.44
N	5.87	5.61

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — 1. Man versetzt wss. $CuSO_4$-Lsg. mit überschüssigem Pyridin, schichtet über die tiefblaue Lsg. A., wäscht mit k. A. und trocknet über H_2SO_4. Mit wenig Pyridin entsteht pulvriges blaßgrünes basisches Cuprisulfat. W. Lang (*Ber.* **21**, (1888) 1582). — 2. Scheidet sich aus der wss. Lsg. von $CuSO_4,4C_5H_5N$ (s. dieses) ab. Tombeck. — Himmelblaue, stark seidenglänzende Nadeln. Verwittert im Exsikkator etwas unter B. von

weißem $CuSO_4$. Bei 100° unter Verlust des Kristallwassers hellgrün, bei 150° bis 160° durch Pyridinverlust weiß. Vom Pyridin entweicht in 9 Stunden bei 100° eine Spur, in 26 Stunden bei 120° bis 130° 5.6%, bei 140° bis 150° 17.4%, bei 150° bis 160° 41.5%, darüber 44.8%. Das hellgrüne Salz zieht wieder W. an. L. in k. W. langsam mit dunkelblauer Farbe; beim Erwärmen sehr schnell unter B. von basischem Sulfat zers., auch durch sd. Alkohol. W. LANG.

		LANG.
Cu	21.65	21.66
SO_4	32.85	33.12
C_5H_5N	27.04	26.56
H_2O	18.46	17.65
$CuSO_4,C_5H_5N,3H_2O$	100.00	98.99

d) $2CuSO_4,3C_5H_5N$. — Man versetzt $CuSO_4$ mit durch $CuSO_4$ entwässertem absol. A., gibt Pyridin im Ueberschuß zu, erhitzt, wobei sofort Blaufärbung eintritt, läßt einige Zeit im gut verschlossenen Gefäß stehen, saugt schnell ab und preßt zwischen Fließpapier. — Hellblaues Pulver. REITZENSTEIN.

	Berechnet.	REITZENSTEIN. Gefunden.
Cu	22.70	23.17
SO_3	28.82	28.26
N	7.56	7.44

e) $CuSO_4,4C_5H_5N$. *α) Wasserfrei.* — 1. Man versetzt eine kalt gesättigte $CuSO_4$-Lsg. mit sehr viel Pyridin, saugt ab, wäscht einmal mit Pyridin und trocknet neben konz. H_2SO_4. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **33**, (1886) 502). — 2. Man läßt vollkommen trocknes $CuSO_4$ unter einer Glocke neben Pyridin stehen, bis keine Absorption mehr stattfindet. TOMBECK (*a. a. O.*, 117). — Tiefblauer kristalliner Nd.; u. Mk. kurze, nicht selten kreuzweise verwachsene Prismen mit verschiedenen Domen- und Pyramidenflächen, häufig ziemlich unregelmäßig ausgebildet. In verschlossenen trocknen Gefäßen lange haltbar. An der Luft geht sehr schnell Pyridin fort und wird W. aufgenommen; Gewichtsverlust nach Wochen unter Rühren 46.9% (ber. 47.53% für 4 Py. u. $5H_2O$). JÖRGENSEN. Verliert schon bei geringster Temp.-Erhöhung Pyridin, immer in einer durch den Dampfdruck begrenzten Menge. TOMBECK. Bei 100° verliert es in einigen Stunden leicht 3 Mol. Pyridin (gef. 50.3%) und wird schön hellgrün, fast wie Schweinfurter Grün, dann langsam mehr. Jetzt auf 150° bis 160° erhitzt, verliert es sehr langsam Pyridin vollständig und läßt $CuSO_4$ zurück. S. M. JÖRGENSEN. Ll. in W. mit himmelblauer Farbe. Dampft man die Lsg. sehr langsam ein, so scheiden sich blaue Kristalle von $CuSO_4,C_5H_5N,3H_2O$ ab. TOMBECK.

	Berechnet.		JÖRGENSEN. Gefunden.	
Cu	63.5	13.45	13.26	13.49
SO_3	80	16.82	16.46	17.09
$4C_5H_5N$	316	66.36		65.94

		TOMBECK.
$CuSO_4$	33.55	33.49
C_5H_5N	66.45	66.51
$CuSO_4,4C_5H_5N$	100.00	100.00

β) Mit 4 Mol. H_2O. — Gießt man zu sd. konz. wss. $CuSO_4$-Lsg. einen großen Ueberschuß von Pyridin, so löst sich der anfangs entstehende Nd. von $CuSO_4,4C_5H_5N$ wieder auf; dampft man die Lsg. schnell ein, so setzen sich dicke blaue Kristalle ab. — Verwittert bei gewöhnlicher Temp. und wird unter Verlust von Pyridin blaugrün. Erhitzt man auf einem Platinblech, so schmilzt es in seinem Kristallwasser, verbrennt dann mit stark leuchtender grün gesäumter Flamme und hinterläßt CuO. Ll. in W. unter Zers. Die Lsg. trübt sich, besonders in der Wärme, wird milchig und setzt $CuSO_4,C_5H_5N,3H_2O$ ab. TOMBECK.

Wasserfrei.		Tombeck.
Cu	13.35	13.39
SO_4	20.19	20.26
C	50.47	50.58
H	4.20	4.02
N	11.79	11.72
$CuSO_4,4C_5H_5N$	100.00	99.97

H_2O gefunden 10.20 %. Tombeck.

f) *Pyridinsulfat-Cuprisulfat.* *α*) $C_5H_5N,H_2SO_4,3CuSO_4,18H_2O$. — Man dampft die Lsg. von $CuSO_4$ und Pyridinsulfat in viel h. W. etwas ein, filtriert, läßt erkalten und mehrere Tage stehen. — Blaue gut ausgebildete, dem $CuSO_4,5H_2O$ ähnliche geruchlose Kristalle. Sll. in W. Aus A. gut umzukristallisieren. Zerfließt an der Luft nicht, sondern verwittert bei längerem Liegen unter B. einer weißen Oberflächenschicht. Pincussohn (*Dissert., Berlin* **1897**, 32; *Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 393).

		Pincussohn.
	Berechnet.	Gefunden.
C_5H_5N	8.08	8.20
Cu	19.33	19.63
SO_4	39.28	39.47

β) $2(C_5H_5N,H_2SO_4),CuSO_4,6H_2O$. — Man fügt zur Lsg. von $CuSO_4,4C_5H_5N$ in überschüssigem Pyridin H_2SO_4 und verdunstet die grün gewordene Fl., die sich sofort aufgehellt hat, in der Luftleere. — Blaue, ziemlich lange Prismen, die zu einer Kruste verwachsen. Schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser zu einer dunkelgrünen Fl. und verbrennt schwierig zu schwammigem CuO. L. in W. ohne Zers. mit grünblauer Farbe; sll. in H_2SO_4-haltigem W. fast farblos. Tombeck.

Wasserfrei.		Tombeck.
C	23.37	23.18
H	2.74	2.72
N	5.45	5.31
Cu	12.36	12.50
SO_4	56.08	56.50
$2(C_5H_5N,H_2SO_4),CuSO_4$	100.00	100.21

Gehalt an H_2O 17.41 %. Tombeck.

Piperidin gibt in $CuSO_4$-Lsg. einen bläulichweißen, im Ueberschuß unl. Niederschlag. De Coninck (*Bull. soc. chim.* [2] **43**, (1885) 177).

8. *Mit Homologen des Pyridins.* a) *Mit α-Pikolin.* — $CuSO_4$ löst sich in wasserfreiem Pikolin unter Abscheidung von basischem Cuprisulfat zu einer dunkelblauen Fl., die an der Luft unter Verlust von Pikolin zuerst zu einer grünen M. austrocknet und dann das Pikolin völlig verliert. Aus $CuSO_4$-Lsg. fällt Pikolin nur einen Teil des CuO als basisches Salz. Wasserfreies und wss. Pikolin wirken nicht auf Cuprioxyd und -karbonat. Unverdorben (*Pogg.* **11**, (1827) 59). [Diese und ähnliche Angaben Unverdorben's beziehen sich auf unreines Pikolin aus Knochenöl. P.]. — Die konz. Lsgg. von $CuSO_4$ und *α*-Pikolin geben einen bläulichweißen Nd., der sich im Ueberschuß von Pikolin zu einer dunkelblauen Fl. löst. De Coninck (*a. a. O.*, 173).

α) $CuSO_4,2C_6H_7N,5H_2O$. — Man versetzt h. konz. $CuSO_4$-Lsg. mit Pikolin, filtriert vom reichlich ausgeschiedenen grünlichen basischen Cuprisulfat [im Original steht Oxychlorid] und verdampft die blaue Fl. — Prismatische Kristalle. Verliert bei gewöhnlicher Temp. unter Violettfärbung Pikolin und W., bei mäßiger Erwärmung völlig. Löslich in k. W. ohne Zers.; h. W. gibt basisches Sulfat. Tombeck.

Wasserfrei.		Tombeck.
Cu	18.38	18.40
SO_4*	27.78	27.82
C**	41.65	41.69
H***	4.09	4.26
N****	8.10	8.02
$CuSO_4,2C_6H_7N$	100.00	100.19

Im Original steht fälschlich bei *C, **H, ***N, ****O. Peters. — H_2O gefunden 20.60 %. Tombeck.

β) $CuSO_4,4C_6H_7N$. — Entsteht wie $CuSO_4,4C_5H_5N$ (vgl. S. 1048). — Grünliches Pulver. Verliert bei erhöhter Temp. das Pikolin völlig. Tombeck.

		Tombeck.
$CuSO_4$	30.01	29.98
C_6H_7N	69.99	70.08
$CuSO_4,4C_6H_7N$	100.00	100.06

b) *Mit α-Lutidin.* *α*) $CuSO_4,2C_7H_9N,5H_2O$. — Man fügt vorsichtig unter ständigem Rühren *α*-Lutidin zu einer h. konz. $CuSO_4$-Lsg., bis der zuerst entstehende Nd. von $Cu(OH)_2$ sich gerade wieder gelöst hat, und dampft die intensiv blaue Lsg. ab oder versetzt mit A. — Blaue feine Nadeln, die bei der Fällung durch A. einen Filz bilden. Bei längerem Erhitzen auf 150° bleibt $CuSO_4$ zurück. Löslich in k. W., durch etwas warmes W. zersetzt. Tombeck.

Wasserfrei.		Tombeck.
Cu	17.01	17.21
SO_4	25.70	25.72
C	44.98	45.00
H	4.88	4.89
N	7.43	7.36
$CuSO_4,2C_7H_9N$	100.00	100.18

Gehalt an H_2O 19.39 %. Tombeck.

β) $CuSO_4,4C_7H_9N$. — Man bringt gut getrocknetes $CuSO_4$ unter eine Glocke neben Lutidin. — Grünlichblau. Bei schwachem Erwärmen bleibt $CuSO_4$ zurück. Tombeck.

		Tombeck.
$CuSO_4$	59.84	59.91
C_7H_9N	40.16	40.22
$CuSO_4,4C_7H_9N$	100.00	100.13

c) *Mit Collidin.* — Collidin verhält sich zu der Lsg. von $CuSO_4$ wie zu der von $CuCl_2$ (s. Seite 1064). Vollkommen trocknes $CuSO_4$ absorbiert die Dämpfe von Collidin, schwärzt sich aber dabei nach und nach und gibt keine bestimmte Verb. Tombeck.

9. *Mit Dipyridyl.* $CuSO_4,C_{10}H_8N_2,2H_2O$. — Man fällt $CuSO_4$ mit nicht überschüssigem Dipyridyl oder dem Sulfat desselben. Ueberschüssige H_2SO_4 schadet nicht. — Trübhimmelblaue, feine, dünne Nadeln. Wasserfrei bei 130° bis 150°, kaum bei 100°, nicht in der Luftleere. Swl. in W., noch weniger in Sulfaten. Blau (*Monatsh.* **19**, (1898) 684).

				Blau.		
	Berechnet.			Gefunden.		
Cu	17.95	17.60		17.55	17.26	17.93
SO_4	27.35		26.98			
C	34.18					33.82
H	3.42					3.50
H_2O	10.26				10.74	

10. *Mit Anilin.* a) $CuSO_4,C_6H_5.NH_2$. — Zuerst von Hofmann beobachtet. — Verd. $CuSO_4$-Lsg. wird durch Anilin, das in W. verteilt und mit A. bis

zur Klärung versetzt ist, gefällt. Wäscht man mit k. W. und trocknet zuerst an der Luft, dann bei 100°, so enthält die Verb. 18.5% Cu. — Pistaziengrüne Schuppen. Beim Erhitzen wird die Hälfte des Anilins abgegeben und hinterbleibt ein schwarzes Gemenge von CuO und Verb. c); letztere läßt sich durch W. ausziehen und wird dann durch Cr_2O_3 gerötet. Beim Kochen mit W. verflüchtigt sich Anilin, geht $C_6H_7N.H_2SO_4$ in Lsg. und bleibt $2CuO,SO_3$ zurück. GERHARDT (*J. Pharm.* [2] **10**, 5; *Ann. Chim. Phys.* [2] **14**, (1845) 117; *Compt. rend.* **21**, (1845) 285).

b) $CuSO_4,2C_6H_5.NH_2$. — Man gießt in luftfreien Lsgg. einen Ueberschuß von Anilin zu $CuSO_4$ und trocknet den Nd. auf einer porösen Platte in CO_2-Atmosphäre. TOMBECK (*Compt. rend.* **126**, (1898) 969). — Hellgrün, kristallinisch. TOMBECK. Gelblichgrün. LACHOWICZ u. BANDROWSKI (*Monatsh.* **9**, (1888) 514). Wird an der Luft dunkelbraun. Durch Erwärmen und h. W. zersetzt. TOMBECK. Swl. in W., wl. in Alkohol. LACHOWICZ u. BANDROWSKI.

c) *Anilinsulfat-Cuprisulfat.* $2(C_6H_5.NH_2.H_2SO_4),CuSO_4,2H_2O$. — CuO löst sich schwer, $Cu(OH)_2$ leicht in wss. Anilinschwefelsäure zu einer grünen Fl. Diese wird eingedampft und abgekühlt. — Schwarzgrüne, stark glänzende, kurze, harte Säulen. Verliert über 100° das W. und wird schmutzig gelb; bläht sich bei stärkerer Hitze wurmförmig auf. GERHARDT.

			GERHARDT.
12C	144	30.00	30.5
20H	20	4.17	4.2
2N	28	5.84	
Cu	64	13.33	13.0
2S	64	13.33	
10O	160	33.33	
$2(C_6H_5.NH_2.H_2SO_4),CuSO_4,2H_2O$	480	100.00	

d) *Mit Methylanilin.* $4CuO,2CuSO_4,C_7H_9N$. — Methylanilin gibt mit $CuSO_4$ einen hellgrünen Nd. dieser Verb. Unl. in W. und Alkohol. (Gef. 50.48% Cu, 25.36% SO_4.) LACHOWICZ u. BANDROWSKI.

e) *Mit Dimethylanilin.* — Entsteht nur, wenn festes Dimethylanilin mit überschüssiger $CuSO_4$-Lsg. längere Zeit im offenen Gefäß geschüttelt wird. LACHOWICZ u. BANDROWSKI.

11. *Mit o-Toluidin.* $2CuSO_4,3C_7H_9N,H_2O$. — Die Komponenten geben einen schön grünen Nd. Wl. in k. W., unl. in A. Der lufttrockne Nd. verliert bei 110° 1 Mol. W. (Gef. 29.43%; ber. 29.22% SO_4.) LACHOWICZ (*Monatsh.* **10**, (1889) 894).

12. *Mit Naphtylamin.* $CuSO_4,2(C_{10}H_7.NH_2)$. — β-Naphtylamin gibt mit $CuSO_4$ ein ziegelrotes amorphes Pulver. Fast unl. in W., wl. in A. und in Säuren. (Gef. 14.20% Cu, 22.03% SO_4). α-Naphtylamin gibt keine Verb. LACHOWICZ u. BANDROWSKI.

13. *Mit Chinolin.* — In $CuSO_4$-Lsg. gibt Chinolin einen flockigen Nd. von basischem Salz. BORSBACH (*Ber.* **23**, (1890) 435). — $2CuSO_4,3C_9H_7N,H_2O$. — Die Komponenten geben einen grünen Nd. Wl. in k. W., unl. in A. Verliert bei 110° 1 Mol. W. Zersetzt sich beim Erhitzen mit W. (Gef. 26.49%, ber. 26.55% SO_4.) LACHOWICZ.

14. *Mit Phenantrolin.* $CuSO_4,C_{12}H_8N_2,2^1/_2H_2O$. — Man fällt $CuSO_4$-Lsg. mit nicht überschüssigem α-Phenantrolin. — Grünblaue kurze dicke flächenreiche Nadeln. Das W. entweicht nicht in der Luftleere, bei 150° völlig. Wl. in W., fast unl. in Sulfaten. BLAU.

	Berechnet.	Blau. Gefunden.		
Cu	16.41	16.72	16.49	
SO_4	25.60			25.22
C	37.50	37.43		
H	3.39	3.13		
H_2O	11.72		10.79	

15. *Mit Triäthylphosphinoxyd.* $CuSO_4,2P(C_2H_5)_3O$. — Man trägt in erhitztes Triäthylphosphinoxyd $CuSO_4,5H_2O$ ein, gießt die tiefgrüne Lsg. von ausgeschiedenem basischen Salz ab, bringt in die Luftleere über H_2SO_4, preßt die Kristalle zwischen Fließpapier und trocknet im Exsikkator. — Grüne vierseitige Prismen. Zerfließt an feuchter Luft unter B. feiner Nadeln von Triäthylphosphinoxyd. W. zersetzt zu $CuSO_4$, welches aus der Lsg. kristallisiert. PEBAL (*Ann.* **120**, (1861) 194).

	Berechnet.	PEBAL. Gefunden.
Cu	11.29	10.43
S	5.70	5.46
Cl	38.47	38.86
H	8.02	8.09

E. Von Cupridithionat. $CuS_2O_6,4C_5H_5N$. — Man versetzt die Lsg. von 5 g $CuSO_4,5H_2O$ in 50 ccm kaltem W. mit 7 g Pyridin und dann mit 5.5 g (wenig mehr als 1 Mol.) $Na_2S_2O_6$ in k. gesättigter Lsg., wäscht den Nd. unter Saugen mit pyridinhaltigem W. frei von H_2SO_4, dann ein paarmal mit A., saugt trocken und trocknet neben konz. H_2SO_4. — Prächtig blauer und glänzender, grobkristallinischer Nd. Rhombische, gewöhnlich rhomboidale Tafeln von annähernd $98\,^1/_2{}^0$ und $81\,^1/_2{}^0$. In verschlossenen Gefäßen lange haltbar. Zersetzt sich langsam an der Luft. Verliert bei 100° langsam 58% (für 4 Mol. C_5H_5N ber. 58.65%), ohne daß das Gewicht konstant wird. S. M. JÖRGENSEN.

			JÖRGENSEN.	
Cu	63.5	11.77	11.84	11.79
S_2O_6	160	29.66	30.05	
$4C_5H_5N$	316	58.57		
$CuS_2O_6,4C_5H_5N$	539.5	100.00		

F. Von Kupferchlorid. — *Uebersicht:* F¹. *Cuprochlorid.* 1. Mit Phenylhydrazin, S. 1052. — 2. Mit Nitrilen, S. 1052. — 3. Mit Methylamin, S. 1053. — 4. Mit Pyridin, S. 1053. — 5. Mit Anilin, S. 1053. — 6. Mit Methylsulfid, S. 1054. — 7. Mit Thiacetamid, S. 1054. — 8. Mit Xanthogenamid, S. 1055. — 9. Mit Thioharnstoff, 1056. — 10, Mit Phosphorigsäuretrialkylestern, S. 1060. — F². *Cuprichlorid.* — 1. Mit Alkoholen, S. 1060. — 2. Mit Alkylammoniumchlorid, S. 1061. — 3. Mit Aethylendiamin, S. 1061. — 4. Mit Acetamid, S. 1061. — 5. Mit Harnstoff, S. 1062. — 6. Mit Pyridin, S. 1062. — 7. Mit Homologen des Pyridins, S. 1063. — 8. Mit Dipyridyl, S. 1064. — 9. Mit Anilin, S. 1065. — 10. Mit Toluidin, S. 1065. — 11. Mit Naphtylamin, S. 1065. — 12. Mit Chinolin, S. 1066. — 13. Mit Phenantrolin, S. 1066. — 14. $CuCl_2,C_2H_5.S.CH_2,CH_2.S.C_2H_5$, S. 1066. — 15. $CuCl_2,C_4H_9.S.CH_2.CH_2.S.C_4H_9$, S. 1067.

F¹. Von Cuprochlorid. 1. *Mit Phenylhydrazin.* $4CuCl,5C_6H_5.N_2H_3$. — Man läßt überschüssiges Phenylhydrazin auf k. luftfreie Lsg. von CuCl in 10%ig. NaCl-Lsg. wirken, wäscht schnell mit ausgekochtem W., saugt ab und trocknet in der Luftleere. — Weißer amorpher Nd. Ll. in W. von 60°, beim Erkalten kristallinische Nadeln. Entläßt Dämpfe bei 65°, bräunt sich dann und zers. sich schnell bei 110°. MOITESSIER (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 666).

2. *Mit Nitrilen.* — Die Einw. der Nitrile auf CuCl erfolgt in HCl-, nicht in NH_3-Lsg. Man kann auch das CuCl in dem h. fl. oder in alkoh. Lsg. gebrachten Nitril lösen. RABAUT (*Bull. soc. chim.* [3] **19**, (1898) 785).

Nitril.	Formel der Verb.	Eigenschaften.	Zussammensetzung.			
				Cu	Cl	
Cyan	2CuCl,CN	hellgelbe Kristalle	ber.	56.69	31.69	
			gef.	56.30	31.30	
				Cu	Cl	HCN
Cyanwasserstoff	$2CuCl,HCN,2H_2O$	Farblose Kristalle. An der Luft sehr leicht oxydiert unter Entw. von HCN	ber.	48.65	27.20	10.34
			gef.	48.94	27.20	9.70
				Cu	Cl	N
Aethylendicyanid	$CuCl,CH_2.CN$	weißer Nd. in alkoh. Lsg.	ber.	35.47	19.83	15.64
			gef.	35.56	19.96	15.82
Acetonitril	$CuCl,CH_3.CN$	Kristallinischer Nd.	ber.	45.35	25.35	10.00
			gef.	45.22	25.18	9.82
Benzonitril	$CuCl,C_6H_5.CN$	weiße Kristalle	ber.	31.45	15.57	6.93
			gef.	31.55	17.31	6.92
Benzylcyanid	$CuCl,2(C_6H_5.CH_2CN)$	weiße Kristalle	ber.	19.06	10.66	8.40
			gef.	18.91	10.31	8.50
o-Tolunitril	$2CuCl,C_6H_4.CH_3.CN$	weiße Kristalle	ber.	40.31	22.53	4.44
			gef.	39.84	22.10	4.28
m- „	reagiert nicht					
p- „	$CuCl,C_6H_4.CH_3.CN$	weiße Kristalle	ber.	29.42	16.43	6.48
			gef.	29.30	16.40	6.58
$(C_6H_3)(CH_3)_{(1)}(CH_3)_{(3)}CN_{(4)}$	$CuCl,C_8H_9.CN$	weiße Kristalle	ber.	27.61		6.08
			gef.	27.40		6.02
α-Naphtonitril	$CuCl,C_{10}H_7.CN$	weiße Kristalle	ber.	25.19	14.08	5.55
			gef.	25.15		5.65
β- „	„	„	„	25.05	13.91	5.54

Propio-, n-Butyro- und Amylonitril werden verseift. Nitrile, die noch andere Gruppen oder Cl, Br, NO_2 enthalten, reagieren nicht auf CuCl. Rabaut.

3. *Mit Methylamin.* Fl. Methylamin reagiert mit CuCl unter B. einer nicht untersuchten Masse. Franklin bei H. D. Gibbs.

4. *Mit Pyridin.* a) $CuCl,2C_5H_5N$. — Man versetzt festes CuCl mit geringem Ueberschuß von Pyridin bei Luftabschluß und läßt die dunkelgrüne, nur in den dünnsten Schichten durchsichtige, im auffallenden Lichte grünlich golden schimmernde Lsg. erkalten. — Grünlichgelbe, durchsichtige, große Oktaeder mit Würfel, Rhombendodekaeder u. a. Dissoziiert im verschlossenen Gefäß; an freier Luft auch oxydiert und dadurch trübe, undurchsichtig, dunkelgrün bis grauschwarz. (Gef. 13.83, ber. 13.78 % Cl). Lang (*Ber.* **21**, (1888) 1582).

b) $CuCl,3C_5H_5N$. — Man löst im verschlossenen Kölbchen CuCl in einem größeren Uebersch. von Pyridin durch Erwärmen. — Grünlichgelbe, durchsichtige, mehrere cm lange Nadeln, die noch schneller als Verb. a) Pyridin verlieren. Die dunkelgrüne Lsg. färbt sich an der Luft und durch CO_2 schnell blau und scheidet basisches Cuprisalz ab; absorbiert sehr begierig CO, konz. leicht das 16 bis 20 fache Vol., durch W. nicht abscheidbar. (Gef. 10.55, ber. 10.53 % Cl). Lang.

5. *Mit Anilin.* a) $CuCl,C_6H_5.NH_2$. — Man erhitzt in geschlossenem Rohr auf 100° bis zur Lsg. 2g CuCl mit 40 ccm eines Gemenges gleichen Vol. Alkohol und Anilin und läßt kristallisieren. — Kristallinische M. aus 0.01 m langen Nadeln. Weiß, nach einigen Min. an der Luft grün. Gibt von 50° an Anilin ab, bei Dunkelrotglut völlig. Das Licht ist ohne Einfluß. Unl. in W. und A. Alkalien verdrängen das Anilin. Saglier (*Compt. rend.* **106**, (1888) 1423).

		Saglier.
Cu	33.07	32.84
Cl	18.48	18.42
$C_6H_5.NH_2$	48.44	47.82
$CuCl,C_6H_5.NH_2$	99.99	99.08

Vor der Analyse auf porösen Platten getrocknet und zwischen Fließpapier gepreßt. Anilin nach der Best. des N berechnet. Saglier.

b) *Anilinchlorhydrat-Cuprochlorid.* $C_6H_5NH_2.HCl,CuCl$. — Man löst in geschlossenem Rohr in der Wärme äquivalente Mengen CuCl und Anilinchlorhydrat in sehr verd. HCl und läßt langsam erkalten. — Weiße Kristalle, die rosa, dann braunschwarz werden. Weniger veränderlich an der Luft als Verb. a), der es sonst ähnelt. Saglier.

	Berechnet.	Saglier. Gefunden.
$C_6H_5.NH_2$	40.70	39.51
Cu	27.79	27.72
Cl	31.07	30.77

c) *Cuprochlorid-Chlorwasserstoff-Acetanilid.* $CuCl,HCl,2C_6H_6N.CO.CH_3$. — Man löst CuCl und Acetanilid in der h. Mischung von 1 Vol. Eisessig, 1 Vol. starker HCl und 2 Vol. W. und läßt abkühlen. — Weiße, lange, dünne Prismen, die beim Trocknen leicht schwachgelb werden. Kann trocken an trockner Luft monatelang ohne sich zu färben aufbewahrt werden. Verliert in der Luftleere über KOH keinen HCl. Nimmt, wenn es trocken auf 100° erhitzt wird, nicht an Gewicht ab. Wird bei langsamem Erhitzen gegen 140° dunkel und schmilzt gegen 170° unter heftiger Zers. Ll. in A. unter Zurücklassen von etwas CuCl, vollständig bei Ggw. von etwas HCl. Kann so und aus den Lsgg. in Methylalkohol und Aceton umkristallisiert werden. Längeres Kochen der Lsgg. spaltet die Acetylgruppe ab. Comstock (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 77).

	Berechnet.	Comstock. Gefunden.	
Cu	15.64	15.73	15.77
Cl	17.51	17.50	17.47

6. *Mit Methylsulfid.* $CuCl,(CH_3)_2S$. — Man fügt Methylsulfid zu konz. $CuCl_2$-Lsg., läßt die dunkelbraune und heiß gewordene Fl. einige Stunden stehen, wäscht schnell und trocknet. — Weiße kristallinische Krusten, die schon beim Trocknen, auch unter Luftausschluß, grünlichgelb werden. Gibt von etwa 100° an in N Methylsulfid ab (etwas über 200° gef. 21.53% Cl im Rückstande) und zerfällt über 400° in CuS und drahtförmiges Cu. — Fast unl. in W.; beim Kochen scheint ein Teil des Methylsulfids ausgetrieben zu werden. L. in wss. NH_3 und in HNO_3. Aetzalkalien zers. zu einem unl. bräunlichroten Pulver. H_2S führt in wss. Suspension in CuS über. Ll. in A., Chloroform, CS_2, Aethylendibromid, Amylen, Benzin, Aceton, Petroleumäther. F. C. Phillips (*J. Am. Chem. Soc.* 23, (1901) 250; *Chem. N.* 84, (1901) 79).

	Berechnet.	Phillips. Gefunden.					
Cu	39.46	39.12	39.13				
Cl	22.00	21.85	21.80	21.76	21.77	21.76	21.60
S	19.90	19.62	19.70				

Die beiden ersten Bestimmungen des Cl sind in dem nach Einw. von H_2S erhaltenen Filtrate ausgeführt, die beiden folgenden nach Zers. durch Mg, die beiden letzten nach Zers. in erhitztem Wasserstoff. Phillips.

7. *Mit Thiacetamid.* — Es gibt Verbb. mit 1 bis 4 Mol. Thiacetamid auf 1 Mol. CuCl. Kurnakoff (*J. prakt. Chem.* [2] 51, (1895) 250).

$CuCl,4CH_3.CS.NH_2$. — Man gießt eine HCl-Lsg. von CuCl in konz. Lsg. von überschüssigem Thiacetamid, schüttelt um, bis der gelblich-weiße Nd. verschwunden ist, läßt abkühlen oder versetzt mit HCl und kristallisiert aus etwas Thiacetamid haltendem A. um. Aus A. allein kristallisieren schwerer lösliche Verbb. mit weniger Thiacetamid. — Gelbliche durchsichtige Prismen, bei allmählicher Abkühlung ziemlich groß. In alkoh. Lsg. ziemlich beständig. Durch w. W., schneller durch Alkalien zers. unter Cu_2S-Abscheidung. Kurnakoff.

	Kurnakoff.			
	Berechnet.	Gefunden.		
Cu	15.89	15.81	15.67	
S	32.12			32.21

8. *Mit Xanthogenamid.* a) $CuCl,CS.NH_2.OC_2H_5$. — Ueber die *Konstitution* vgl. Kurnakoff (*J. prakt. Chem.* [2] **51**, (1895) 25). — 1. Man versetzt wss. Xanthogenamid mit überschüssigem $CuSO_4$ und HCl und kristallisiert aus h. A. um. Debus (*Ann.* **82**, (1852) 262). — 2. Man sättigt eine auf dem Wasserbade sd. Lsg. von Xanthogenamid in abs. A. mit CuCl ab, filtriert und kristallisiert aus A. um. Rosenheim u. Stadler (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 7). — Weiße Rhomboeder, Debus, perlmutterglänzende kleine Prismen, Rosenheim u. Stadler. Fast unl. in W. und k. A., reichlich l. in w. A. braun, in sd. unter Abscheidung von CuS, sehr reichlich l. in verd. HCl. Debus. Viel schwerer l. als Salz b) und c) in A. (bei 15° 0.5%), Aceton, Ae. und Bzl. (sd. 0.3%). Schmp. 126° bis 127°. Rosenheim u. Stadler. Gibt bei höherer Temp. CuS und Merkaptan. Zers. sich schon beim Aufbewahren. Konz. H_2SO_4 verwandelt unter Gasentwicklung in ein blaues, in W. l. Pulver. KOH färbt rötlich, braun und nach einigen Stunden unter schwacher Entw. von NH_3 schwarz. Debus.

Elektrische Leitfähigkeit der abs. alkoh. Lsgg. bei 25° nach Rosenheim u. Stadler:

v	64	128	256	512	1024
$k/10^{-4}$	0.557	0.384	0.209	0.125	0.068
μ	3.56	4.91	5.35	6.40	6.97

	Berechnet von Gmelin		Debus (Mittel)	Rosenheim u. Stadler. Berechnet.	Gefunden.	
Cu	63.4	31.09	30.73	31.18	31.00	31.32
Cl	35.5	17.44	17.68			
3C	36	17.66	18.25			
S	32	15.68	16.16	15.69	15.45	
N	14	6.86		6.86	6.78	7.16
7H	7	3.43	3.57			
O	16	7.84				
$CuCl,CS.NH_2.OC_2H_5$	203.9	100.00				

b) $CuCl,2CS.NH_2.OC_2H_5$. — 1. Man läßt das Gemisch von 1 Mol. der alkohol. Lsg. a) und etwas mehr als 1 Mol. Xanthogenamid freiwillig verdunsten. Debus. — 2. Man löst CuCl in alkoh. Lsg. von 2 Mol. Xanthogenamid und kristallisiert aus Bzl. um. Rosenheim u. Stadler. — Weiße glänzende, zwei- und eingliedrige Tafeln oder sechsseitige Säulen, Debus, feine weiße Nadeln, Rosenheim u. Stadler. Unl. in W., ll. in h. A. Schmilzt zu einer gelben, kristallinisch erstarrenden Fl. Debus. Schmp. 119°. Zers. sich viel leichter als Salz c) unter Abscheidung von CuS. Die Erhöhung des Sdp. in Aethylacetat und Eisessig gibt annähernd das norm. Mol.-Gew.; bei steigender Konzentration des Salzes tritt Zers. ein. In Bzl. wird etwa das doppelte Mol.-Gew. gefunden. Rosenheim u. Stadler.

Elektrische Leitfähigkeit der abs. alkoh. Lsgg. bei 25°, nach Rosenheim u. Stadler:

v	16	32	64	128	256	512	1024
$\varkappa$	0.440×10^{-4}	0.259×10^{-4}	0.151×10^{-4}	0.937×10^{-5}	0.597×10^{-5}	0.382×10^{-5}	0.255×10^{-5}
μ	0.70	0.83	0.97	1.20	1.53	1.96	2.61

	Berechnet von Gmelin.		Debus Gefunden.	Rosenheim u. Stadler Berechnet.	Gefunden.	
Cu	63.4	20.52		20.58	21.43	21.13
6C	72	23.30	23.31			
2N	28	9.06		9.16	9.06	
14H	14	4.53	4.53			

c) $CuCl,3CS.NH_2.OC_2H_5$. — 1. Kristallisiert bei freiwilligem Verdunsten einer mit der erforderlichen Menge Xanthogenamid versetzten alkoh. Lsg. von Salz a) oder b). Debus. — 2. Man löst in einer auf dem Wasserbade sd. Lsg. von 4 bis 6 Mol. Xanthogenamid in abs. A. unter häufigem Umschwenken 1 Mol. CuCl, läßt erkalten und kristallisiert aus Bzl. um. Rosenheim u. Stadler. — Farblose Kristallblättchen, Rosenheim u. Stadler, große zusammengewachsene zwei- und eingliedrige Pyramiden; fast unl. in W., ll. in w. und k. Alkohol. Debus. Ll. in Bzl., etwas weniger in Ae. Schmp. 111°. Zers. sich in Aethylenbromid. Zerfällt in Bzl. und Eisessig in verd. Lsgg. in Salz a) und b); in Bzl. vielleicht auch nach $2CuXd_3Cl = (CuXd_2Cl)_2 + 2Xd$. Diese Zers. nimmt mit steigender Konzentration allmählich ab; eine Ionisitation in $[CuXd_3]^·$ und Cl' tritt nicht ein. In Aethylacetat tritt keine Zers. ein; aus der Erhöhung des Sdp. ergeben sich folgende Mol.-Gew.

In 18.18 g Aethylacetat	g 0.4764	0.8719	1.2600	2.0733
Mol.-Gew.	502	504	371	338

Rosenheim u. Stadler.

Elektrische Leitfähigkeit der absol. alkoh. Lsgg. bei 25°, nach Rosenheim u. Stadler:

v	16	32	64	128
$\varkappa$	0.715×10^{-4}	0.359×10^{-4}	0.184×10^{-4}	0.988×10^{-5}
μ	1.14	1.15	1.18	1.27

v	256	512	1024
$\varkappa$	0.554×10^{-5}	0.334×10^{-5}	0.210×10^{-5}
μ	1.42	1.71	2.15

	Berechnet von Gmelin.		Debus. Gefunden.	Rosenheim u. Stadler. Gefunden.	
Cu	63.4	15.42 [1]	15.81	15.16	15.33
Cl	35.5	8.57	8.48		
9C	108	26.09	26.04		
3N	42	10.10		9.76	10.13
21H	21	5.05	5.11		

[1]) R. u. St. berechnen 15.32 Cu.

d) $CuCl,4CS.NH_2.OC_2H_5$. — Man läßt die gemischte alkoh. Lsg. von 1 Mol. Salz a) und 3 bis 4 Mol. Xanthogenamid freiwillig verdunsten. Debus. Bei einem beliebig großen Ueberschuß von Xanthogenamid bildet sich immer nur Salz c). Rosenheim u. Stadler. — Wasserklare große rhombische Kristalle. Etwas l. in W., ll. in Alkohol. Debus.

	Berechnet von Gmelin.		Debus. Gefunden.
Cu	63.4	12.22	13.62
12C	144	27.75	27.74
28H	28	5.39	5.44

9. *Mit Thioharnstoff.* — Die Verbb. haben das komplexe Kation$Cu(CSN_2H_4)^·$, sind also als *Cuprothiocarbamidchloride* zu bezeichnen. Rosenheim u. Stadler (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 3). Sie sind in folgender Reihe anzuordnen: $(CuCl_3)''$,$(CuThiCl_2)'$,$(CuThi_2Cl)$, $(CuThi_3)^·$,$(CuThi_2H_2O)^·$, worin Thi = CSN_2H_4 ist. Die Verbindungsfähigkeit des CuCl mit CSN_2H_4 ist durch die Anlagerung von 3 Mol. des letzteren noch nicht erschöpft. Denn die Löslichkeit von Thioharnstoff in wss. $CuCl,3CSN_2H_4$ (vgl. dieses) ist größer als die in W., der Gefrierpunkt einer Thioharnstoff-Lsg. wird durch $CuCl,3CSN_2H_4$ zunächst erhöht. Daß Salze des höheren Typus nicht zu isolieren sind, hat nur in den Löslichkeits- und Dissoziationsverhältnissen seinen Grund. Sie sind leichter löslich als die Salze des niederen Typus und in der Lsg. weitgehend dissoziiert. Das komplexe Kation erfährt nur eine geringe Verstärkung. Brittlebank (*Dissert.*, *Strassburg* **1905**), Kohlschütter u. Brittlebank (*Ann.* **349**, (1906) 234, 248).

a) $CuCl,CSN_2H_4,{}^1/_2H_2O$. *Cupromonothiocarbamidchlorid.* $[Cu(CSN_2H_4)]Cl,{}^1/_2H_2O$. Rosenheim u. Loewenstamm. Ist aufzufassen als $[Cu(CSN_2H_4)Cl_2][Cu(CSN_2H_4)(H_2O)]$, d. h. als Salz einer Thioharnstoffcuprochlorwasserstoffsäure mit dem Kation $[Cu(CSN_2H_4)(H_2O)]^·$, Kohlschütter, oder als $[Cu(CSN_2H_4)_2(H_2O)][CuCl_2]$, d. h. als Aquodithioharnstoffcuprosalz einer Chlorocuprosäure, Kohlschütter u. Brittlebank (*a. a. O.*, 265). — 1. Man setzt

zu $CuCl_2$-Lsg. eine Lsg. von Thioharnstoff. LOEWENSTAMM (*Dissert., Berlin* **1901**; ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 65). Man fügt unter tüchtigem Schütteln zu k. verd. Lsg. von Thioharnstoff so viel $CuCl_2$, daß die Fl. bläulich gefärbt erscheint, saugt schnell ab und wäscht sofort mit W., das eine Spur HCl enthält. Saugt man nicht sofort ab, so mischt sich dem Nd. durch Zers. der Mutterlauge S bei. RATHKE (*Ber.* **17**, (1884) 301). — 2. Man behandelt überschüssiges CuCl (dem einige Tropfen HCl zugefügt sind, RATHKE) mit Thioharnstoff. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Die Menge des Thioharnstoffs muß ausreichen, um einen Teil des CuCl als Salz c) in Lsg. zu bringen. RATHKE. — 3. Man behandelt die Verb. b) mit konz. HCl oder kocht sie mit Wasser. KOHLSCHÜTTER (*Ber.* **36**, (1903) 1155). Schüttelt man Verb. b) mit W. oder zers. Verb. c) durch konz. HCl, so erhält man eine weiße amorphe M. mit wechselndem Gehalt an H_2O, in der gefunden wurde Cu : S = 0.000393 : 0.000396. Löst man diese in konz. HCl und verdünnt mit W., so erhält man feine Nädelchen von der unten angegebenen Zus., die vielleicht polymer mit der amorphen M. sind. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*a. a. O.*, 262). — Weißer, sehr voluminöser, aus mkr. Fasern bestehender Nd. RATHKE. Verfilzte Nadeln, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, die auch beim Verdünnen der Lsg. in starkem HCl fallen. KOHLSCHÜTTER. Verliert das W. im Exsikkator langsam und unvollständig, wobei es von reinweiß graublau wird. Unl. in W., das sich durch Ausscheidung von CuS grau färbt. RATHKE. Aus mäßig verd. HCl unzersetzt umzukristallisieren. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. L. in mäßig w. verd. HCl, schwieriger in konz. Lsg. von KCl, so daß die Verb. komplexe Anionen liefert. KOHLSCHÜTTER. Aehnelt in seinen Eigenschaften noch dem CuCl; l. in starker HCl, schwieriger in gesättigter Lsg. von KCl. Die Lsg. in HCl absorbiert — die der Verbb. b) und c) nicht — CO, und zwar

100 ccm HCl-Lsg. mit einem Gehalt an $CuCl,CSN_2H_4$		absorbieren CO		
in g	in Mol.	in ccm	in g	in Mol.
0.3324	0.0019	15.10	0.0188	0.00067
0.2656	0.0015	12.52	0.0151	0.00054
0.1992	0.0011	3.92	0.0049	0.00017
0.1328	0.0007	0	0	0

Die Löslichkeit in HCl beruht auf der B. von Anionen $[Cu(CSN_2H_4)Cl_2]'$. Dies zeigt sich darin, daß bei der Elektrolyse der HCl-Lsg. im Kathodenraum eine Verminderung an Thioharnstoff eintritt. Die Anlagerung von CSN_2H_4 im Anodenraum erfolgt neben einer anderen Rk., bei der unter Abspaltung von CSN_2H_4 sich $(CuCl_2)'$ bzw. $(CuCl_3)''$ als Anionen bilden, während gleichzeitig thioharnstoffhaltige Kationen in der Lsg. zu existieren scheinen. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK.

	ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.		KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK.	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
Cu	34.45	33.87	34.79	34.58
Cl	18.39	18.85 18.75		
S	17.42	17.18	17.49	17.62
N	15.22	15.28		

Lufttrocken.	Berechnet.	RATHKE. Gefunden.	
Cu	34.45	34.43	34.51
Cl	19.27	18.76	
Sα	8.71		
Sβ	8.71	8.12	

Sα fiel beim Kochen mit verd. wss. NH_3 als Cu_2S, Sβ beim Versetzen des Filtrats mit ammoniakalischer Ag-Lsg. als Ag_2S. RATHKE.

b) $CuCl,2CSN_2H_4$. *Cuprodithiocarbamidchlorid* $[Cu(CSN_2H_4)_2]Cl$. S. oben. Der Beweis für ein komplexes Kation ist noch nicht erbracht. KOHLSCHÜTTER. Das Cl steht in Bindung mit Cu und wirkt nicht als Ion. Die Verb. ist nicht oder wenig dissoziiert. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*a. a. O.*, 252). — 1. Man löst in äquivalenten Mengen Salz a) in einer wss. Lsg. von c). ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Vgl. a. KOHLSCHÜTTER (*Ber.* **37**, (1904) 1153). Man erhält es immer nur in geringer Menge, wenn man eine in der Kälte fast gesättigte Lsg. von Salz c) mit Salz a) kocht und kochend filtriert. Die Mutterlauge darf nur abgepreßt werden.

RATHKE. — 2. Man versetzt die Lsg. von $CuCl,3CSN_2H_4$ mit verd. HCl. Die Abscheidung geht beim Stehen in mäßiger Wärme schnell in einen schön kristallinischen nadligen Körper über. KOHLSCHÜTTER. — 3. Man setzt zu der Lsg. von 10 g der Verb. c) in 250 ccm gesättigte KCl-Lsg. KOHLSCHÜTTER. So wird nur Verb. c) zurückerhalten. RATHKE; ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM; ROSENHEIM u. STADLER. Dies trifft nur bei fast gesättigter Lsg. der Verb. c) zu; bei allmählicher Verdünnung erhält man Gemische von c) und b), von 10 g der Verb. c) in 250 ccm ab nur noch Verb. b). KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*a. a. O.*, 259). Vgl. a. die Leitfähigkeiten der Gemische mit KCl und NaCl bei Verb. c). — 4. Scheidet sich aus der nicht zu verd. Lsg. von $[Cu(CSN_2H_4)(H_2O)]NO_3$ auf Zusatz der äquivalenten Menge Alkalichlorid sofort ab. Dabei nimmt die Leitfähigkeit des Nitrats um fast 45% ab. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*a. a. O.*, 254). — Prismatische, zu Drusen vereinigte, glänzende, platte Nadeln. Wss. zers. in Salz a) und c). ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM, RATHKE. Ziemlich indifferent. Schmp. 165°. Unl. in HCl und in konz. Lsg. von KCl. Konz. HCl gibt Verb. a). KOHLSCHÜTTER. L. in Thioharnstoff-Lsg., um so mehr je konzentrierter letztere ist. Bei der Auflösung bildet sich zunächst hauptsächlich Verb. c). Um 1 Mol. der Verb. b) in Lsg. zu bringen, braucht man in $^1/_4$ n.Lsg. von CSN_2H_4 1.63 Mol., in $^1/_8$ n.Lsg. 1.23 Mol., während das umgekehrte Verhältnis zu erwarten wäre. Dies erklärt sich dadurch, daß bei größerer Verdünnung ein Teil der Verb. b) als $[Cu(CSN_2H_4)_2(H_2O)]Cl$ in Lsg. geht. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*a. a. O.*, 258).

	ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.			Lufttrocken. RATHKE.		KOHLSCHÜTTER.			KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK.
						Berechnet.	Gefunden.		
	Berechnet.	Gefunden.		Berechnet.	Gefunden.	Nach	2)	3)	3)
Cu	25.26	25.46	25.50	25.25	25.19	25.25	25.58	24.82	24.58
Cl	14.14	14.09	14.16	14.12	13.99				
S	25.50	25.69	25.98	S_β 19.15	17.92	S 25.55	25.45	25.28	25.57
N	22.31	22.54				22.36	22.71		

Zu 3) hat KOHLSCHÜTTER angegeben: Cu ber. 25.25, gef. 25.55; S ber. 24.82, gef. 25.28. Da aber zu 2) für S ber. richtiger 25.55 gesetzt ist, dürften die Zahlen wie oben geschehen umzustellen sein. P.

c) $CuCl,3CSN_2H_4$. Bzw. *Cuprotrithiocarbamidchlorid.* $[Cu(CSN_2H_4)_3]Cl$. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Wie die Ueberführung ergibt, ist $[Cu(CSN_2H_4)_3]^{\cdot}$ Kation. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK. — 1. Man erwärmt Kupferblechstücke mit einer Lsg. von Thioharnstoff, wobei sich Cu unter lebhafter Entw. von H löst, läßt erkalten und kristallisiert aus w. ziemlich verd. wss. Lsg. um, damit nebenher entstandenes Salz b) zers. wird. RATHKE. — 2. Man digeriert CuCl mit so viel Thioharnstoff wie zu seiner Lösung erforderlich ist. RATHKE. Man trägt CuCl (9.85 g = 1 Mol.) allmählich in eine 70° warme Lsg. von Thioharnstoff (22.8 g = 3 Mol.) in 100 ccm W. ein und läßt erkalten. Auch bei sehr großem Ueberschuß von Thioharnstoff treten nur 3 Mol. mit 1 Mol. CuCl in Verb. KOHLSCHÜTTER (*Ber.* **36**, (1903) 1152). Man kocht eine Suspension von CuCl in W. unter Zusatz von Thioharnstoff, bis das CuCl völlig in Lsg. gegangen ist, und läßt erkalten. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. — 3. Man tropft verd. wss. $CuCl_2$ zu sd. Lsg. von Thioharnstoff, so lange der zuerst entstehende Nd. sich leicht löst, ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM; so lange der Nd. noch schnell wieder verschwindet, kocht noch einige Zeit, filtriert vom reichlich ausgeschiedenen S ab und läßt kristallisieren. Die B. wurde zuerst 1881 (*Ber.* **14**, 1780) beobachtet. RATHKE. — Weiße große Prismen. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Farblose große Kristalle des quadratischen Systems, besonders unter ihrer Lsg. stark lichtbrechend. RATHKE. Bis mehrere cm lange quadratische Prismen und Pyramiden. KOHLSCHÜTTER. — W. löst unzersetzt zu einer schwach (deutlich, RATHKE) alkal. reagierenden Fl. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Aus W. nicht unzers. umzukristallisieren. ROSENHEIM u. STADLER. Leitfähigkeit der Lsg.:

v	16	32	64	128	256	512	1024
$\varkappa_{25}$	0.511	0.275	0.146	0.764	0.394	0.207	0.113
		$\times 10^{-2}$			$\times 10^{-3}$		
μ	81.7	88.0	93.5	97.8	100.9	105.9	115.3

Diese von ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM angegebenen Zahlen sind nicht genau. $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 27.3$. ROSENHEIM u. STADLER. In der verd. Lsg. ist das Salz $[Cu(CSN_2H_4)_2H_2O]Cl$ anzunehmen; dieses wird hydrolytisch gespalten, der HCl vermutlich teilweise durch den zuerst aus dem Komplex verdrängten Thioharnstoff neutralisiert; außerdem treten in der Lsg. jedenfalls Polymerisationen ein. KOHLSCHÜTTER. In der Lsg. bestehen die Gleichgewichte $[Cu(CSN_2H_4)_3]Cl + H_2O \lesseqgtr Cl' + [Cu(CSN_2H_4)_3]^{\cdot} \lesseqgtr [Cu(CSN_2H_4)_2(H_2O)]^{\cdot} + CSN_2H_4$. Dafür sprechen: 1. Die abnorme Zunahme der *Leitfähigkeit*, die (da durch das Verhalten gegen verschiedene Indikatoren und durch Inversion von Rohrzucker freie Säure nicht nachgewiesen werden konnte) durch einfache hydrolytische Spaltung nicht zu erklären ist. Die Leitfähigkeit der Lsgg. ist bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	83.8	87.9	92.1	95.8	103.7	116.6

$\Delta = 32.8$ (nach ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM 34.4; vgl. a. oben). 2. Die Verminderung der Dissoziation in einer Lsg. von Thioharnstoff (die selbst keine meßbare Leitfähigkeit zeigt). Die *Lsgg. in $^1/_8$ n. Thioharnstoff-Lsg.* zeigen bei 25° folgende Leitfähigkeiten:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	87.4	91.1	95.2	98.1	100.2	110.3

$\Delta = 22.9$. 3. Durch die *Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.* Die Gefrierpunktserniedrigung ist mit wachsender Verdünnung 0.20°, 0.15°, 0.10°, das daraus ber. Mol.-Gew. 221, 173, 124, das Verhältnis des ber. zum gef. Mol.-Gew. 1.5, 1.9, 2.8. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*a. a. O.*, 236). Die Leitfähigkeit der Lsg. geht durch Zusatz von KCl bis 71.1 % bei $v = 3.3$ zurück, die des etwa gleich dissoziierten NaCl nur bis 19.98 %, so daß der Zusatz die Komplexbildung vermindert. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*a. a. O.*, 261). — Die Lsg. zers. sich bei längerem Stehen, schneller bei erhöhter Temp. unter Abscheidung von CuS. Sie gibt mit $AgNO_3$ einen voluminösen, sich sofort schwärzenden Nd., der Ag und Cu enthält. HCl, Alkalichloride, $BaCl_2$ und alle anderen stark dissoziierten löslichen Chloride — auch $CuCl_2$, RATHKE — fällen aus der wss. Lsg. die Verb. unverändert kristallinisch (s. die Analysen). ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM; RATHKE. Die mäßig verd. Lsg. gibt bei Zusatz der berechneten Menge Alkalisalze beim Einengen oder auch durch Zusatz einiger Säuren Salze des Komplexes $Cu(CSN_2H_4)_3$. Stark dissoziierende lösliche Chloride fällen aus der wss. Lsg. Verb. b). KOHLSCHÜTTER. — Gegen H_2S außerordentlich widerstandsfähig, zumal bei Ggw. von unverbundenem Harnstoff; selbst in sehr verd. sd. Lsg. kann das Cu durch H_2S nicht ganz beseitigt werden. Aus der wss. Lsg. fallen durch wss. NH_3, NaOH, Na_2CO_3 weiße oder weißliche Ndd., die sich (in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmen) unter Umwandlung in Cu_2S schwärzen. Zn fällt aus der angesäuerten Lsg. Cu in glänzenden Flittern. Die Lsg. absorbiert kein Kohlenoxyd. RATHKE. — Durch doppelte Umsetzung können an Stelle von Cl treten: NO_3, Br, J, $\frac{SO_4}{2}$, $\frac{C_2O_4}{2}$, C_2O_4H, $\frac{PO_4H}{2}$, $\frac{AsO_4H}{2}$. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*a. a. O.*, 239). — Erhöht die Löslichkeit des Thioharnstoffs in W. (Zahlen a a. O.) Löst sich z. T. reichlicher in wss. Thioharnstoff als in W., und zwar enthalten 1000 ccm H_2O in Molen:

CSN_2H_4	2.5701	1.0661	0.7011	0.5122	0.3253	0.0000
$Cu(CSN_2H_4)_3Cl$	0.8635	0.5069	0.3625	0.2843	0.2367	0.3029
$Cu(CSN_2H_4)_3Cl$ mehr als in W.	0.5605	0.2040	0.0596	−0.0186	−0.0662	0.0000

Gefrierpunkt und Leitfähigkeit der Lsgg., die Thioharnstoff in wachsender Menge enthalten, a. a. O. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*a. a. O.*, 248).

		Rosenheim u. Loewenstamm.		
Cu	19.39	19.11	19.07	19.56
Cl	10.86		10.62	
C	11.01			
S	29.39	29.60	29.58	
N	25.69		25.32	
H	3.67			
$CuCl,3CSN_2H_4$	100.01			

	Rosenheim u. Stadler.					Rathke.				Grossmann.		Kohlschütter.
	1)		2)									
	α)	β)	α)	β)		α)	β)	γ)	δ)			
Cu	20.11	19.50	18.49	20.10	19.37		19.98	20.02				19.84
Cl	11.35	11.60	11.54	10.14	10.83		10.83					
C			11.65		11.03				11.06			
S	29.81	30.08	29.34	29.08	α 4.90, β 24.49	4.98	23.10 }	29.00		} 29.34	29.54 }	28.90
N	25.06	24.95		25.50	25.71							
H			3.36		3.67				4.01			
				$CuCl,3CSN_2H_4$	100.00							

Cl, S und Cu wurden nach Aufschluß nach Carius, N durch Elementaranalyse ermittelt. Rosenheim u. Loewenstamm. — 1) Durch KCl-, 2) durch $BaCl_2$-Lsg. gefällt. 1 α) enthielt etwa 2 %, 1 β) 1.5 % KCl, 2 α) 1.35 % $BaCl_2$. Deswegen kann der Schmp. nicht als Kriterium gelten. Rosenheim u. Stadler. — α) Sα als Cu_2S gefällt, als $BaSO_4$ gewogen; β) wie bei Salz a) angegeben analysiert; γ) mit Na_2CO_3 und $KClO_3$ im Glasrohre geschmolzen; δ) mit $PbCrO_4$ verbrannt. Ein durch HCl aus der wss. Lsg. gefälltes Prod. enthielt 11.19 % Chlor. Rathke. — Grossmann (*Chem. Ztg.* **13**, (1907) 1196).

Eine analoge Verb. mit *Monophenylthioharnstoff* wurde dargestellt und untersucht. Rathke.

10. *Mit Phosphorigsäuretrialkylestern.* — Cuprohalogenid löst sich nach Arbusoff (*J. russ. phys. Ges.* **38**, 293; *C.-B.* **1906**, II, 750) in Phosphorigsäuretrialkylestern unter starker Wärmeentwicklung. Beim Abkühlen erstarrt die Lsg. zu einem kristallinischen Magma, das umkristallisiert wird. So wurden dargestellt und analysiert:

$CuCl,P(OCH_3)_3$. — Mol.-Gew. in Chloroform 374. — Farblose quadratische an der Luft zerfließende Kristalle. Schmp. 190° bis 192°. Ll. in Chloroform, wl. in A., swl. in Ae.

$CuCl,P(OC_2H_5)_3$. — Farblose ölige Fl. Luft oxydiert leicht. W. zers. langsam.

$CuCl,P(OC_3H_7)_3$. — Flüssigkeit.

$CuCl,P[OCH(CH_3)_2]_3$. — Bandartige Tafeln. Schmp. 112° bis 114°. Sll. in Ae., ll. in Chloroform, Bzl. und Petroläther.

$CuCl,P(OC_6H_5)_3$. — Stark lichtbrechende, bis 0.5 cm lange Rhomboeder aus Aethylbromid. Schmp. 95° bis 96°. Ll. in Chloroform, l. in Ae., wl. in Petroläther.

$CuCl,2P(OC_6H_5)_3$. — Farblose Tafeln aus Ae. Schmp. ca. 70°. Ll. in Ae.

$CuCl,P[OC_2H_3(CH_3)_2]_3,P(OC_6H_5)_3$. — Aus einem Gemisch von $P[OC_2H_3(CH_3)_2]_3$ und $P[OC_2H_3(CH_3)_2]_2OH$ durch Einw. von $CuCl,P(OC_6H_5)_3$ u. Abdestillieren von $P[OC_2H_3(CH_3)_2]_2OH$. — Farblose Kristalle. Schmp. 54° bis 55°. Ll. in Ae., Chloroform, Bzl.; wl. in Petroläther.

Analoge Additionsprodukte mit Cuprohalogeniden geben die *Phosphine*, die *Chloranhydride der alkylphosphorigen Säuren*, $P(OR)Cl_2$ und die *Phosphortrihalogenide.* Von diesen Verbb. wurde nur $CuJ,2P(C_2H_5)_3$ (s. weiter unten) rein dargestellt.

F². Von Cuprichlorid. 1. *Mit Alkoholen.* a) $CuCl_2,2CH_3.OH$. — Man löst wasserfreies $CuCl_2$ in k. Methylalkohol und erhitzt auf 30°. Aus der braunen Lsg. fällt ein grüner kristallinischer Nd., der sich bei höherer Temp. grün löst. Konstante Löslichkeit bei verschiedener Temp. gibt $CuCl_2,7CH_3.OH$. Étard (*Compt. rend.* **114**, (1892) 114).

b) $CuCl_2,2C_2H_5.OH$. — Man engt die konz. alkoh. Lsg. von $CuCl_2$ in der Luftleere ein und preßt die Ausscheidung zwischen Fließpapier. — Grüne zu blumenkohlartigen Aggregaten vereinigte Nädelchen mit geringer Dampfspannung. Sehr zerfließlich. (Gef. 38.2, 44.7, 37.4; ber. 40.67 % Alkohol. Die Analysen sind ungenau, weil beim Austreiben des A. in höherer Temp. ein Teil zu Aldehyd wird.) Bödtker (*Z. physik. Chem.* **22**, (1897) 506).

2. *Mit Tetraäthylammoniumchlorid.* a) $2N(C_2H_5)_4Cl,5CuCl_2$. — Man dampft die wss. Lsg. der Komponenten ein. — Tiefrubinrote Prismen (monoklin oder triklin) mit ockergelbem Strich. An der Luft und bei 100° nicht verändert. MEYERHOFFER (*Verh. deutsch. Naturf. u. Aerzte, Bremen* **1890**, II, 105; *Monatsh.* **14**, (1893) 165).

		Berechnet.	MEYERHOFFER. Gefunden.
Cl	Gesamt	42.4	42.5
	an Cu	35.3	35.3
	an C_2H_5	7.1	7.2

b) $2N(C_2H_5)_4Cl,CuCl_2$. — Man läßt das Gemenge der Komponenten kristallisieren oder dampft ein. — Gelbe tetragonale Tafeln von achtseitigem Umriß. An der Luft und bei 100° nicht verändert. Zers. sich bei starkem Erhitzen. In Lsg. bildet sich über 15.5° die Verb. a), gegen 160° ein Gas (wohl HCl). TOPSÖE (*Wied. Ann. Beibl.* 7, 826; *J. B.* **1883**, 620). MEYERHOFFER.

	Berechnet.	MEYERHOFFER. Gefunden.
Gesamt-Cl	30.5	30.5
an Cu gebundenes Cl	15.3	15.3

3. *Mit Aethylendiamin.* a) $CuCl_2,C_2H_4(NH_2)_2,H_2O$. — Man konzentriert die Lsg. molekularer Mengen der Bestandteile. — Hellblaue feine Nadeln. Schmp. 158°. — Ziemlich ll. in W. Wss. NH_3, KOH, Na_2HPO_4 und Na_2CO_3 fällen nicht, J in KJ-Lsg. grün nur in der Kälte, $K_4Fe(CN)_6$ rotbraun, $K_3Fe(CN)_6$ dunkelgrün, $HgCl_2$ weiß. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 13).

	Berechnet.	GROSSMANN u. SCHÜCK. Gefunden.
Cu	29.92	29.63
Cl	33.35	33.45
$C_2H_4.NH_2$	28.26	28.69

b) $CuCl_2,2C_2H_4(NH_2)_2,2H_2O$. — 1. Man versetzt wss. $CuCl_2$-Lsg. mit 2 Mol. Aethylendiamin, dampft die blau gewordene Lsg. bis zur Kristallhaut ein und läßt erkalten. WERNER u. SPRUCK (*Z. anorg. Chem.* **21**, (1899) 234). — 2. Auch 3 Mol. Aethylendiamin geben diese Verb. GROSSMANN u. SCHÜCK. — Rotblaue große Blätter. Ll. in W. Ist in wss. Lsg. in 3 Ionen gespalten (Best. des Mol.-Gew. durch Gefrierpunktserniedrigung). WERNER u. SPRUCK.

	WERNER u. SPRUCK. Berechnet.	Gefunden.
Cl	24.46	24.80
C	16.54	16.82
N	19.33	19.60

	GROSSMANN u. SCHÜCK. Berechnet.	Gefunden.
Cu	22.05	21.77
$C_2H_4.(NH_2)_2$	41.41	41.18

c) $CuCl_2,3C_2H_4.(NH_2)_2$ (?). — Konnte nicht erhalten werden. Siehe Salz b). GROSSMANN u. SCHÜCK.

d) *Monoäthylendiaminchlorhydrat-Cuprichlorid.* $C_2H_4(NH_2)_2.HCl,CuCl_2$. — Man übergießt Salz a) mit konz. HCl und läßt erkalten. — Goldgelbe Blätter. Schmp. 272°. GROSSMANN u. SCHÜCK.

4. *Mit Acetamid.* $CuCl_2,2CH_3.CO.NH_2$. — Man fügt zu der Lsg. von 10 g Acetamid in 40 ccm abs. A. allmählich unter gelindem Erwärmen bei 120° getrocknetes — bei höherer Temp. entsteht basisches Salz — $CuCl_2$, filtriert, verdampft in der Luftleere, nimmt nach einigen Stunden die weichen Warzen heraus, wäscht mit abs. A., zerkleinert, preßt zwischen Papier und trocknet in der Luftleere. Ohne die letzten Maßnahmen wird etwas A. zurückgehalten. Zusatz von Ae. beschleunigt die Fällung. Man kann auch $CuCl_2,2H_2O$ anwenden. Geschmolzenes Acetamid löst leicht $CuCl_2$; die beim Abkühlen sich ausscheidenden Kristalle sind aber schwer von überschüssigem Acetamid zu trennen. — Grün. Verändert sich allmählich beim Erhitzen in H: wird gegen 100° allmählich hellgrün in

dem Maße wie Acetamid sublimiert, wird bei 130° nach längerer Zeit geschwärzt unter Verbreitung von Essiggeruch, schmilzt gegen 150° zu einer schwarzen Fl., die nach dem Erkalten viskos bleibt und sich in W. unter Hinterlassung eines braunen Nd. löst. ANDRÉ (*Compt. rend.* **102**, (1886) 115).

	Berechnet.	ANDRÉ. Gefunden.
Cu	25.11	24.92
Cl	28.12	27.93
C	19.01	18.80
H	3.96	4.18
N	11.09	10.94

5. *Mit Harnstoff.* $CuCl_2,2CO(NH_2)_2$. — Man läßt eine mit HCl schwach angesäuerte sirupdicke Lsg. von $CuCl_2$ und Harnstoff über H_2SO_4 verdunsten. — Hellblaues Pulver, schwieriger blaue Kristallkrusten. W. zers. unter B. einer blauen Lsg. und eines weißlichen unl. Pulvers. NEUBAUER u. KERNER (*Ann.* **101**, (1857) 339).

			NEUBAUER u. KERNER.
Cu	63.36	24.9	24.8
Cl	71	27.9	27.9
$2CO(NH_2)_2$	120	47.2	47.2
$CuCl_2,2CO(NH_2)_2$	254.36	100.0	99.9

6. *Mit Pyridin.* — a) $2CuCl_2,3C_5H_5N$. — Man setzt eine kleine Menge Pyridin zu wss. $CuCl_2$-Lsg., wäscht mit W. und trocknet über H_2SO_4. — Bläulich weißer Nd. L. in Alkohol. LACHOWICZ (*Monatsh.* **10**, (1889) 890).

	Berechnet.	LACHOWICZ. Gefunden.
Cl	28.11	28.25
C_5H_5N	46.5	46.1

b) $CuCl_2,2C_5H_5N$. — 1. Man übergießt wasserfreies $CuCl_2$ mit Pyridin. Die Vereinigung erfolgt unter Grünfärbung und bedeutender Wärmeentwicklung; es löst sich wenig $CuCl_2$ mit hellblauer Farbe. Die feste M. wird bei 70° getrocknet. J. SCHROEDER (*Rkk. von Metallsalzen in Pyridin, Dissert., Giessen* **1901**, 35). — 2. Man versetzt alkoh. $CuCl_2$-Lsg. mit überschüssigem Pyridin, wäscht mit k. pyridinhaltigem A., preßt zwischen Fließpapier und trocknet im Exsikkator über H_2SO_4. — 3. Man löst $3CuO,CuCl_2,3(4)H_2O$ in Pyridin. — Grünlichblaue seidenglänzende Nadeln. Ist bei gewöhnlicher Temp. beständig; verliert von seinem Pyridin in 9 Std. bei 100° 0.9%, in 26 Std. bei 120° bis 130° 52.5%, bei 140° bis 150° 56.4%, bei 150° bis 160° 72.6%, in 14 Std. um 160° herum 75%; backt bei 180° bis 190° zusammen und schm. schließlich zu einer schwarzen Fl. — Wl. in k. A., l. in sd. A. grün; in Pyridin, pyridinhaltigem W. und wss. NH_3 tiefblau. Zersetzbar durch k., schneller durch h. W. zu blaßgrünem pulvrigen $3CuO,CuCl_2,3(4)H_2O$, das auch beim Versetzen einer wss. $CuCl_2$-Lsg. mit ungenügender Menge Pyridin entsteht; die Dissoziation hört bei einem bestimmten Pyridin-Gehalt der Lsg. auf. LANG (*Ber.* **21**, (1888) 1580).

	Berechnet von LANG.	LANG.	J. SCHROEDER. 1.	2.
Cu	21.64	21.43	21.65	21.50
Cl	24.24	24.01	23.91	24.06
C_5H_5N	54.12	54.38		
$CuCl_2,2C_5H_5N$	100.00	99.82		

Prod. 1) war nicht, 2) aus A. umkristallisiert. J. SCHROEDER.

c) *Pyridinchlorhydrat-Cuprichlorid.* $2C_5H_5N.HCl,CuCl_2$. — Man löst Salz b) in HCl, dampft die hellblaue Fl. ein, wobei sie sich grün färbt und kristallisiert aus W. um. — Dunkelgelbe Prismen. Verliert beim Lösen in sd. Alkohol HCl völlig. (Gef. 38.67; ber. 38.79% Cl.) LANG. — Vgl. a. GROSSMANN (*Ber.* **37**, (1904) 559; *Chem. Z.* **29**, (1905) 1083).

Bläuliche Nadeln entstehen, wenn man den aus $CuSO_4$-Lsg. durch Pyridin gefällten Nd. in HCl löst. ANDERSON (*Trans. Roy. Soc. of Edinbourgh* **21**, (1858) IV, 571; *Ann.* **105**, (1858) 345).

7. *Mit Homologen des Pyridins.* a) *Mit α-Pikolin.* — $CuCl_2$ löst sich in trocknem Pikolin mit schön blauer Farbe; seine konz. wss. Lsg. bildet mit Pikolin ein blaues klares Gemisch. — Fällt man $CuCl_2$-Lsg. durch überschüssiges wasserfreies Pikolin und kristallisiert aus sd. abs. A. um, so erhält man gelbbraune vierseitige Tafeln. Schmilzt über 100°, entwickelt zuerst einen Teil des Pikolins und gibt eine gelbe klare, zu einem schwarzen klebrigen Teer erstarrende Fl., zuletzt bleibt CuCl mit etwas C zurück. KOH entwickelt reines Pikolin. W. und verd. A. zers. in Pikolin, $C_6H_7N.HCl$ und Cuprioxychlorid. L. in 300 T. k., in 100 T. sd. abs. Alkohol. UNVERDORBEN.

α) $CuCl_2,2C_6H_7N,2H_2O$. — Man tröpfelt Pikolin in alkoh. $CuCl_2$-Lsg. bis zur Wiederauflösung des schmutziggrünen nicht homogenen Nd. und läßt die dunkelgrüne Fl. stehen. Sie wird bald unter Selbsterhitzung dunkelblau, trübt sich dann und scheidet einen dicken Kristallbrei ab, der gewaschen werden kann. — Hellblaue, feine mkr. Nadeln. Verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temp. sehr wenig. Entzündet sich über 100° lebhaft und verbrennt mit glänzender Flamme zu CuO. Unl. in k. W. und A. Heißes W. gibt grünes $3CuO,CuCl_2,3H_2O$. TOMBECK.

Wasserfrei.		TOMBECK.
Cu	19.81	20.02
Cl	22.14	22.14
C	44.93	44.79
H	4.48	4.39
N	8.64	8.60
$CuCl_2,2C_6H_7N$	100.00	99.94

Im Original sind die gef. Zahlen zu 100.04 addiert. P. — Gehalt an H_2O 13.33%. TOMBECK.

β) $CuCl_2,4C_6H_7N,2H_2O$. — Man löst $CuCl_2,2C_6H_7N$ in Pikolin auf dem Wasserbade und verdampft die intensiv blaue Fl. — Blaue Kristalle. Verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temp. nicht merklich. Verliert bei gelindem Erhitzen 2 Mol. C_6H_7N. Geht in mehreren Tagen in trockner Luftleere oder in mehreren Stunden bei 100° unter Verlust von W. in ein braunes Pulver über. (Vgl. oben.) Dieses färbt W. hellgrün; wird durch h. überschüssiges W. völlig zers. Löslich in W. und in A. ohne Zers. TOMBECK.

Wasserfrei.		TOMBECK.
Cu	12.33	12.72
Cl	14.07	13.99
C	56.86	56.72
H	5.55	5.62
N	11.05	10.82
$CuCl_2,4C_6H_7N$	99.86	99.87

Die berechneten Zahlen können nicht vollständig richtig sein; im Original ist 100.00 addiert. P. — Gehalt an H_2O 6.59%. TOMBECK.

b) *α-Pikolinchlorhydrat-Cuprichlorid.* $2C_6H_7N.HCl,CuCl_2,2H_2O$. — 1. Man löst den durch wenig Pikolin in alkoh. $CuCl_2$-Lsg. entstehenden Nd. in HCl oder versetzt die blaue durch mehr Pikolin erhaltene Fl. mit HCl und dampft die gelblichgrüne klare Lsg. ab. TOMBECK. — 2. Man mischt die Lsg. von $CuCl_2$ in wenig abs. A. mit der von $C_6H_7N.HCl$, setzt $^1/_8$ des Vol. an Ae. zu und wäscht die Kristalle mit einem Gemenge aus gleichviel A. und Ae. UNVERDORBEN. [So entsteht wohl die Verb. von obiger Formel, obgleich eine Zus. nicht angegeben ist. P.] — 3. Man dampft die wss. Lsg. von $CuCl_2$ mit $C_6H_7N.HCl$ ab. ANDERSON. Hierfür gilt die Bemerkung unter 2). — Rötlichgelbe, TOMBECK, gelbliche Kristallblätter, UNVERDORBEN, große rhomboedrische Kristalle, ANDERSON. Bläut sich an der Luft unter Abgabe von Pikolin. UNVERDORBEN. Schmilzt beim Erhitzen zuerst unter Abgabe von wenig W. und Pikolin zu einer braungelben Fl., die beim Erkalten zu einer gelben M. erstarrt, gibt dann $C_6H_7N.HCl$ und CuCl, mit etwas C verunreinigt. UNVERDORBEN. Zers. sich bei erhöhter Temp. TOMBECK. Sll. in W., UNVERDORBEN,

zu einer konz. grünlichgelben, sehr verd. blauen Fl., TOMBECK. L. in 6 T. k. abs. A., in viel weniger heißem. UNVERDORBEN.

Wasserfrei.		TOMBECK.
C	36.58	36.62
H	3.59	3.18
N	7.12	7.01
Cu	16.13	16.22
Cl	36.08	36.12
$2C_6H_7N.HCl,CuCl_2$	99.50	99.15

Im Original ist 100.00 bzw. 99.65 addiert, so daß in den Zahlen Druckfehler sind. P. — Gehalt an H_2O 8.38%. TOMBECK.

c) *Mit α-Lutidin.* α) $CuCl_2,2C_7H_9N,2H_2O$. — Man tröpfelt unter stetem Schütteln Lutidin in alkoh. $CuCl_2$-Lsg., bis der zuerst entstehende gelblichgrüne Nd., der keine bestimmte Zus. hat, sich gerade wieder gelöst hat und läßt die h. gewordene dunkelgrüne Lsg. stehen. Sie wird bald dunkelblau und läßt beim Erkalten einen Kristallbrei fallen. — Hellblaue kleine Nadeln. An der Luft bei gewöhnlicher Temp. wenig verändert. Ueber 100° entsteht unter Verbrennung CuO. TOMBECK.

Wasserfrei.		TOMBECK.
Cu	18.30	18.39
Cl	20.37	20.31
C	48.20	48.32
H	5.17	5.24
N	7.96	7.60
$CuCl_2,2C_7H_9N$	100.00	99.86

Gehalt an W. 9.31%. TOMBECK.

β) $CuCl_2,4C_7H_9N,2H_2O$. — Man läßt die Lsg. von α) in lutidinhaltigem A. einige Tage stehen oder bringt die Verb. α) auf ein mit Lutidin durchtränktes Filter und bedeckt mit einer Glocke; dann bilden sich in kurzer Zeit in der hellblauen Masse stark dunkelblaue Punkte. — Dunkelblaue kleine flache rektanguläre Tafeln. Sehr veränderlich an der Luft. Die Oberfläche wird in kurzer Zeit matt und himmelblau; als Pulver vollständig und schnell an freier Luft umgewandelt. Löslich in k. W. ohne Zers.; die starkblaue Lsg. wird bei 80° grün und trübt sich etwas, scheidet bei einigem Kochen braune Flocken von CuO ab. TOMBECK.

Wasserfrei.		TOMBECK.
Cu	11.28	11.32
Cl	12.62	12.72
C	59.73	59.82
H	6.40	6.54
N	9.97	9.88
$CuCl_2,4C_7H_9N$	100.00	100.28

Gehalt an W. 6.12%. TOMBECK.

d) *Mit Collidin.* — Collidin gibt mit wss. und alkoh. $CuCl_2$-Lsg. einen dunkelgrünen Nd., der sofort schwarz wird. Die sehr schwer zu erhaltende Lsg. in überschüssigem Collidin kristallisiert nicht und gibt beim Abdampfen auf den Gefäßwänden einen schwarzen trocknen glänzenden lackähnlichen Ueberzug. TOMBECK.

8. *Mit Dipyridyl.* $CuCl_2,C_{10}H_8N_2$. — Man fällt $CuCl_2$ mit Dipyridyl. HCl hindert nicht die B. — Grüne kompakte undeutlich ausgebildete Kristalle Zl. in W.; durch HCl oder Chloride ausgesalzen. Die wss. Lsg. gibt mit konz. KBr-Lsg. braune sehr flächenreiche abgerundete Körner, l. in W. blaugrün; KJ in sehr großer Verd. braunen, schnell grünlichgelb und kristallinisch werdenden Nd.; wss. Br gelben amorphen Nd.; J in KJ braunen amorphen Nd.; H_2PtCl_6 im Ueberschuß aus konz. Lsg. grüngelbe Blättchen; H_2AuCl_6 aus stark verd. Lsg. hellgrüne Nädelchen; K_2CrO_7 grünlichgelbe zu Sternen gruppierte Nadeln; $HgCl_2$ allmählich Sterne; KSCN zeisiggrünen amorphen Nd.; $K_4Fe(CN)_6$ grauvioletten amorphen Nd.; $K_3Fe(CN)_6$ grünlichgelben gelatinösen Nd.; Pikrinsäure grüngelben amorphen Nd. BLAU (*Monatsh.* 19, (1898) 684).

	Berechnet.	Blau. Gefunden.
Cu	21.80	21.78
Cl	24.46	24.30
C	41.34	41.50
H	2.76	3.05

9. *Mit Anilin.* — $CuCl_2$-Lsg. gibt mit Anilin einen dem $CuSO_4,C_6H_5.NH_2$ gleichenden Nd., der sich sehr leicht schwärzt. Hofmann (*Ann.* 53, (1845) 1).

a) $CuCl_2,2C_6H_5.NH_2$. — Man gießt Anilin in alkoh. $CuCl_2$-Lsg. — Brauner kristallinischer Nd. Destrem (*Bull. soc. chim.* [2] **30**, (1878) 482).

	Berechnet.	Gefunden. Destrem.
Cu	19.70	19.60
Cl	22.10	22.20
C	44.92	44.17
H	4.36	4.89

b) *Anilinchlorhydrat-Cuprichlorid.* — $CuSO_4$-Lsg. wird durch wss. Anilinchlorhydrat nicht gefällt, entfärbt sich aber beim Kochen mit der festen Verb. und setzt eine bronzefarbige M. von Kristallen ab. — Unl. in W., wl. in sd. A.; aus der Lsg. schießen beim Erkalten Flitter an. Hofmann.

$C_6H_5.NH_2.HCl,CuCl_2$. — Man setzt $C_6H_5.NH_2.HCl$ zu alkoh. $CuCl_2$-Lsg., oder, weniger gut, HCl zu Verb. a). Destrem.

10. *Mit Toluidin und Toluidinchlorhydrat.* — Toluidin gibt mit $CuCl_2$ (auch $CuBr_2$ und CuJ_2) Verbb., die an der Luft außerordentlich veränderlich sind. Tombeck (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1532). — $CuCl_2$-Lsg. gibt mit o- und p-Toluidin einen braunen amorphen voluminösen Nd. Pomey.

a) $2C_7H_9N.HCl,CuCl_2$. — Man fügt in HCl-Lsgg. $CuCl_2$ zu p-Toluidin, erhitzt das klare Gemisch zum Sieden, läßt abkühlen, saugt ab, kristallisiert aus HCl um, saugt wieder ab und trocknet bei 100°, bis kein HCl mehr entweicht. — Goldgelbe Kristalle mit herrlichen Reflexen. Ll. in Wasser. Die Lsg. ist durch KOH und durch $AgNO_3$ fällbar. Pomey (*Compt. rend.* **104**, (1887) 300).

	Berechnet.	Pomey. Gefunden.
Cu	15.05	15.18
Cl	33.67	34.20

b) $5C_7H_9N.HCl,CuCl_2$. — Man gibt zu o-Toluidin HCl und zu der h. gewordenen Fl. sofort eine gesättigte Lsg. von $CuCl_2$ in HCl, saugt den kristallinischen Nd. ab, preßt ihn, kristallisiert aus HCl um und trocknet unter 100°. — Hellgelbe Kristalle. Bei 100° beginnt Zers. Ll. in W. Die Lsg. ist durch KOH und $AgNO_3$ fällbar. Pomey.

	Berechnet.	Pomey. Gefunden.
Cu	7.44	7.60
Cl	29.14	29.33
C	49.30	48.10
H	5.87	6.02

11. *Mit Naphtylamin.* $CuCl_2,4C_{10}H_7.NH_2$. — 1. Die alkoh. Lsg. von α-Naphtylamin gibt in der von $CuCl_2$ einen im ersten Augenblicke kupferroten, bald dunkelblauen Nd., l. in A. — 2. Alkoh. Lsg. von β-Naphtylamin gibt in wss. verd. $CuCl_2$-Lsg. einen braunen Nd., l. in Alkohol. Lachowicz (*Monatsh.* **10**, (1889) 890).

		Lachowicz. 1.	Lachowicz. 2.
Cu	8.92	8.96	8.80
Cl	10.10	10.37	10.51
$C_{10}H_7.NH_2$	81.04		80.40
$CuCl_2,4C_{10}H_7.NH_2$	100.06		99.71

(1) Sofort nach der Fällung mit wss. A. gewaschen und an der Luft getrocknet. (2) Sofort nach der Fällung mit A. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Lachowicz.

12. *Mit Chinolin.* a) $CuCl_2,2C_9H_7N$. — Man setzt Chinolin zu wss., LACHOWICZ, oder 1. alkoh. oder 2. wss.-alkoh. Lsg. von $CuCl_2$, BORSBACH (*Ber.* 23, (1890) 434), wäscht den Nd. mit W. und trocknet über H_2SO_4. LACHOWICZ. — Amorpher schmutzigblauer, LACHOWICZ, nach 1) blaugrauer Nd., der trocken ein feines, sehr leichtes amorphes Pulver ist; nach 2) kleine undeutliche, fast schwarze, undurchsichtige Kristalle, die etwas nach Chinolin riechen. Schm. bei 240° noch nicht. Wl. in A. und k. Wasser. BORSBACH. Sd. W. und A. zersetzen. LACHOWICZ. Heißes W. gibt ein grünes basisches Salz. Säuren zersetzen. BORSBACH.

		LACHOWICZ.			BORSBACH.	
				1.	2.	3.
Cu	16.07	16.19	16.13	16.56	16.07	16.21
Cl	18.11	17.89	18.07	18.52	18.40	
C_9H_7N	65.8	66.2	65.80			
$CuCl_2,2C_9H_7N$	99.98	100.28	100.00			

In 1. wurde Cu als CuO, in 2. und 3. elektrolytisch bestimmt. BORSBACH.

b) $CuCl_2,4C_9H_7N$. — 1. Man setzt Chinolin zu alkoh. $CuCl_2$-Lsg., behandelt den schmutziggrünen Nd. mit A., wobei eine gelbe amorphe Substanz zurückbleibt, kristallisiert und trocknet bei 110°. — 2. Man mischt überschüssige Lsg. von Chinolin in Ae. mit ätherischer verd. Cu-Lsg., wäscht die ausgeschiedenen Kristalle mit Ae. und trocknet bei 100°. Bei unzureichendem Chinolin fällt ein schmutziggrüner, aus zwei durch w. A. zersetzbaren Körpern bestehender Nd. — Dunkelviolette flache Säulen. Unl. in W., ll. in Alkohol. LACHOWICZ.

		LACHOWICZ.	
		nach 1)	2)
Cu	9.69	9.74	9.75
Cl	10.92		11.10
C_9H_7N	79.3	78.4	
$CuCl_2,4C_9H_7N$	99.91		

13. *Mit Phenantrolin.* $CuCl_2,C_{12}H_8N_2,H_2O$. — Man fällt $CuCl_2$ mit α-Phenantrolin. — Leuchtend grüne, rauhe, knotige Nadeln. Aus wss. Lsg. durch HCl oder Chloride fast völlig gefällt. Die wss. Lsg. gibt mit KBr im Ueberschuß braune Körner, die schnell zu Nadelbüscheln und sanduhrförmigen Gebilden werden; KJ aus verd. Lsg. amorphen schwarzbraunen, aus sehr verd. schmutziggelben Nd.; wss. Br amorphen gelben Nd.; J in KJ braunen Nd.; H_4PtCl_6 grünlichgelbe Sternchen; H_4AuCl_6 aus stark verd. Lsg. grünliche Nadeln; K_2CrO_7 voluminösen gelben Nd.; $HgCl_2$ amorphen Nd.; KSCN mattgrüne Flocken; $K_4Fe(CN)_6$ graublauen, $K_3Fe(CN)_6$ gelben gelatinösen Nd.; Pikrinsäure leuchtend gelbgrüne in HCl unl. Flocken. BLAU.

Wasserfrei.	Berechnet.	BLAU. Gefunden.	
Cu	20.07		20.08
C	45.89	45.74	
H	2.55	2.72	
Cl	22.61		22.44

Gef. 5.23, ber. 5.42% H_2O. BLAU.

14. $CuCl_2,C_2H_5.S.CH_2.CH_2.S.C_2H_5$. — Man versetzt die lauwarme Lsg. von 4 g $CuCl_2,2H_2O$ in 20 ccm W., die 5 ccm HCl, D. 1.19, enthält, unter lebhaftem Umschütteln mit 2 ccm des Diäthylsulfids, läßt erkalten, saugt ab und preßt stark zwischen Fließpapier. — Dunkelgrüne, fast schwarze prismatische Kristalle. Schmp. 113°. Durch W. sehr leicht, durch A. scheinbar weniger stark zersetzt. TSCHUGAEFF (*Ber.* 41, (1908) 2226).

	Berechnet.	TSCHUGAEFF. Gefunden.	
Cu	22.34	22.23	22.42
Cl	24.90	25.06	25.16
S	22.52	22.59	

15. $CuCl_2,C_4H_9.S.CH_2.CH_2.S.C_4H_9$. — Aehnlich wie 14) zu erhalten. — Schmp. gegen 115°. Eigenschaften ähnlich 14). TSCHUGAEFF.

	Berechnet.	TSCHUGAEFF. Gefunden.
Cu	18.70	18.41
Cl	20.84	21.02

G. Von Cuproperchlorat. *Mit Thioharnstoff.* $CuCl,3CSN_2H_4,2[CuClO_4, 2CSN_2H_4,H_2O]$. — Man läßt eine mit $HClO_4$ versetzte Lsg. von $CuCl,3CSN_2H_4$ 14 Tage lang stehen. — Glänzende, durchsichtige, doppelbrechende Täfelchen, optische Achsenebene senkrecht zur Längsrichtung der Kristalle. Verpufft beim Erhitzen. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*Ann.* **349**, (1906) 246).

	Berechnet.	KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK. Gefunden.
Cu	19.09	19.17
S	22.62	22.76
Cl	10.60	10.38

Cl wurde durch Erhitzen mit rauchender HNO_3 und $AgNO_3$ im Einschmelzrohr bestimmt, $HClO_4$ qualitativ nachgewiesen. KOHLSCHÜTTLER u. BRITTLEBANK.

H. Von Kupferbromid. *Uebersicht:* H[1]. *Cuprobromid.*

H[1]. Von Cuprobromid. 1. *Mit Phenylhydrazin.* $4CuBr,7(C_6H_5.N_2H_3)$. — Man tröpfelt unter Schütteln überschüssiges Phenylhydrazin zu einer Lsg. von CuBr in wss. KBr, wäscht schnell mit verd. Lsg. von Phenylhydrazin, dann mit ausgekochtem W., und trocknet in der Luftleere. — Weißer (anfangs bei der Fällung etwas rötlicher) amorpher Nd. L. in ziemlich großer Menge in der etwas w. Mutterlauge, beim Erkalten feine Nadeln. Bei 70° beginnende, bei 140° sehr schnelle Zersetzung. MOITESSIER.

2. *Mit Pyridin.* a) $CuBr,2C_5H_5N$. — Man sättigt sd. Pyridin mit CuBr unter Luftabschluß, setzt sd. Pyridin zu, filtriert unter Luftabschluß durch einen Heißwassertrichter, läßt erkalten und trocknet sehr schnell zwischen Fließpapier. — Grüngelbe Kristalle. Verändert sich an der Luft sehr leicht und wird grün, dann braun. Beim Erwärmen entweicht das Pyridin völlig. Ll. in Pyridin, besonders in der Wärme. VARET (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1156).

b) $CuBr,3C_5H_5N$. — Man wirft fein gepulvertes CuBr in Pyridin, das auf dem Wasserbade erhitzt ist, wobei das Pyridin ins Sieden gerät und CuBr beträchtlich an Vol. zunimmt, fügt zu dem grünen Brei einen kleinen Ueberschuß an Pyridin und erhitzt eine Stde. unter Rühren auf dem Wasserbade, kühlt ab, filtriert und trocknet schnell zwischen Papier. — Dunkelgrüne, kleine, harte Kristalle. Sehr veränderlich. Riecht stark nach Pyridin. An der Luft und beim Erhitzen geht Pyridin fort und die Farbe wird lebhaft grün. Löslich in W. und in Pyridin. VARET (*Compt. rend.* **112**, (1891) 622).

3. *Mit Anilin.* a) $CuBr,C_6H_5.NH_2$. — Aus 1 g CuBr wie die CuCl-Verb. (S. 1053), der es ähnelt. SAGLIER.

		SAGLIER.
Cu	26.85	26.64
Br	33.82	33.54
$C_6H_5.NH_2$	39.32	38.48
$CuBr,C_6H_5.NH_2$	99.99	98.66

b) *Anilinbromhydrat-Cuprobromid.* $C_6H_5.NH_2.HBr,CuBr$. — Darst. wie beim Chlorhydrat, dem es ähnelt. Beim schnellen Erkalten kristallinische Tafeln,

beim langsamen prismatische Nadeln. Kann an der Luft nicht aufbewahrt werden. SAGLIER.

	Berechnet.	SAGLIER. Gefunden.
$C_6H_5.NH_2$	29.29	28.63
Cu	20	19.86
Br	50.39	50.19

c) *Cuprobromid-Bromwasserstoff-Acetanilid.* $CuBr,HBr,2C_6H_6N.CO.CH_3$. — Man läßt die Lsg. von CuBr und Acetanilid in der h. Mischung von 1 Vol. Eisessig, 1 Vol. HBr, D. 1.49, und 2 Vol. W. kristallisieren oder läßt besser eine sd. alkoh. Lsg. mit schwachem Ueberschuß an HBr langsam abkühlen. — Farblose lange Prismen mit doppelter Endigung. Wird beim Trocknen an der Oberfläche vorübergehend purpurn, ist aber völlig trocken höchstens schwachgrau. Trocken völlig beständig. Wird beim Erhitzen gegen 170° dunkel und schm. unter Zers. zwischen 185° und 195°. Vollkommen l. in A., Methylalkohol und Aceton, wenn diesen ein Tropfen HBr zugesetzt wird. COMSTOCK.

	Berechnet.	COMSTOCK. Gefunden.	
Cu	12.82	13.29	13.20
Br	32.36	32.39	32.41

d) *Cuprobromid-Bromwasserstoff-Bromacetanilid.* $CuBr,HBr,2C_6H_5.Br.N.CO.CH_3$. — Man kühlt eine h. Lsg. von CuBr und p-Bromacetanilid in einem Gemisch von 2 Vol. A. und 1 Vol. HBr, D. 1.49, ab und trocknet in der Luftleere über H_2SO_4 und KOH. — Farblose lange Prismen. (Gef. 9.79; ber. 9.72 % Cu.) COMSTOCK.

4. *Mit Toluidin.* — *Cuprobromid-Bromwasserstoff-Formparatoluid.* $2CuBr,HBr,2C_6H_4.CH_3.NHCHO$. — Man fügt die Lsg. von 3 g Formparatoluid in 12 ccm Ameisensäure, D. 1.20, zur Lsg. von 3 g CuBr in 24 ccm verd. HBr (1 Vol. HBr, D. 1.49 : 1 Vol. W.), und trocknet den sofort ausfallenden Nd. auf einer porösen Platte und dann in der Luftleere über H_2SO_4 und KOH. Die Fällung muß in der Kälte, das Trocknen schnell erfolgen. — Farblose flache Prismen. COMSTOCK.

	Berechnet.	COMSTOCK. Gefunden.	
Cu	19.88	19.57	19.68
Br	37.63	37.47	

5. *Mit Xanthogenamid.* — Die Verbb. werden wie die des CuCl (S. 1055) erhalten. ROSENHEIM u. STADLER.

a) $CuBr,CS.NH_2.OC_2H_5$. — Mkr. Prismen. Viel leichter als die CuCl-Verb. zersetzbar. ROSENHEIM u. STADLER (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 7).

	Berechnet.	ROSENHEIM u. STADLER. Gefunden.	
Cu	25.59	25.39	25.45
N	5.63	5.79	

b) $CuBr,2CS.NH_2.OC_2H_5$. — Kleine Nadeln. Zers. sich selbst in Bzl.-Lsg. zu CuS. ROSENHEIM u. STADLER.

c) $CuBr,3CS.NH_2.OC_2H_5$. — Aus Bzl. kleine Platten. Schmp. 94° bis 95°. (Gef. 14.44, ber. 13.87 % Cu.) ROSENHEIM u. STADLER.

6. *Mit Thioharnstoff.* a) $CuBr,CSN_2H_4,4H_2O$. — Man setzt zur wss. Lsg. von c) verd. HBr und kristallisiert aus verd. HBr um. — Weiße feine verfilzte Nadeln. LOEWENSTAMM (*Dissert. Berlin* **1901**); ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 66).

	Berechnet.	ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Gefunden.
Cu	21.79	20.08
Br	27.49	27.29
S	11.00	10.67

b) $CuBr,2CSN_2H_4$ (?). — Konnte nicht erhalten werden. Vermischt man $CuCl,3CSN_2H_4$ mit KBr in verd. Lsg., so geht sein Leitvermögen um 33% zurück, indem sich offenbar teilweise ein undissoziiertes Bromid bildet. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*Ann.* **349**, (1906) 255).

c) $CuBr,3CSN_2H_4$. — Man sättigt k. gesättigte wss. Lsg. von Thioharnstoff durch Schütteln mit frisch gefälltem CuBr, läßt über H_2SO_4 stehen und trocknet die Kristalle im Exsikkator über H_2SO_4. — Weiße sechsseitige Kristalle, im auffallenden Lichte schwach perlmutterglänzend. Aus w. W. unzersetzt umzukristallisieren. Mol. Leitfähigkeit bei 25°:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	78.7	82.4	86.3	90.6	98.6	109.9

ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.

	Berechnet.	ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Gefunden.	
Cu	17.07	17.13	17.18
Br	21.54	21.80	21.97
S	25.85	26.07	26.24
N	22.62	22.24	

7. *Mit Phosphorigsäuretrialkylestern.* — Ueber die Darst. siehe S. 1060. — ARBUSOFF.

$CuBr,P(OCH_3)_3$. — Mol.-Gew. in Chloroform 576. — Farblose quadratische Kristalle. Schmp. 180° bis 182°. Ll. in Chloroform, swl. in A., Ae. und Petroläther.

$CuBr,P(OC_2H_5)_3$. — Weiße Schuppen. Schmp. 27° bis 28°. Ll. in Ae., Bzl., Petroläther usw. Luftfreies W. zers. nicht.

$CuBr,P(OC_3H_7)_3$. — Flüssigkeit.

$CuBr,P[OCH(CH_3)_2]_3$. — Längliche Tafeln. Schmp. 149° bis 150°. Ll. in Ae., Chloroform, Benzol, Petroläther.

$CuBr,P(OC_6H_5)_3$. — Rhombische stark lichtbrechende Tafeln. Schmp. 90.5° bis 91.5°. Ll. in Chloroform, Bzl.; wl. in Ae. und Petroläther. An der Luft schnell zersetzbar.

$CuBr,2P(OC_6H_5)_3$. — Aus dem vorigen durch Erwärmen mit $P(OC_6H_5)_3$. Lange Tafeln aus Ae. Schmp. 73° bis 74°.

$CuBr,P[OC_2H_3(CH_3)_2]_3,P(OC_6H_5)_3$. — Farblose Kristalle. Schmp. 58° bis 59°. Ll. in Chloroform und Benzol.

H². Von Cupribromid. 1. *Mit Aethylendiamin.* a) $CuBr_2,C_2H_4(NH_2)_2,H_2O$. — Man dampft die gemischten Lsgg. mol. Mengen von Aethylendiamin und $CuBr_2$ stark ein, läßt längere Zeit stehen und trocknet über H_2SO_4. — Grüne glänzende kleine Platten. Schmp. 217°. Ll. in W., schwerer l. in A. tiefblau. Heißes KOH fällt dunkelbraun, h. Na_2CO_3 hellblau. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 15).

	Berechnet.	GROSSMANN u. SCHÜCK. Gefunden.
Cu	21.09	21.33
Br	53.02	53.22
$C_2H_4(NH_2)_2$	19.92	19.62

b) $CuBr_2,2C_2H_4(NH_2)_2,2H_2O$. — Darst. analog a). — Dunkelblaue prismatische Kristalle. Schmp. 126°. Ll. in W., wl. in A. KOH fällt nicht. Andere Rkk. wie beim $Cu(SCN)_2$-Additionsprodukt. GROSSMANN u. SCHÜCK.

	Berechnet.	GROSSMANN u. SCHÜCK. Gefunden.
Cu	16.75	16.58
Br	42.14	42.32
$C_2H_4(NH_2)_2$	31.64	31.77

c) $CuBr_2,3C_2H_4(NH_2)_2,5H_2O$. — Darst. analog a). — Dunkelblaue glänzende Blättchen. Schmp. 122°. Beständig. Ll. in W. KOH fällt nicht. Andere Rkk. wie beim $Cu(SCN)_2$-Additionsprodukt. GROSSMANN u. SCHÜCK.

	Berechnet.	GROSSMANN u. SCHÜCK. Gefunden.
Cu	12.88	12.69
Br	18.23	17.91
$C_2H_4(NH_2)_2$	36.51	36.83

d) *Aethylendiaminbromhydrat-Cupribromid.* $C_2H_4(NH_2)_2.HBr,CuBr_2$. — Kristallisiert aus der dunkelvioletten Lsg. von a) in HBr beim Abkühlen. GROSSMANN u. SCHÜCK.

2. *Mit Pyridin.* a) $CuBr_2,2C_5H_5N$. — 1. Man setzt zu einer von CuBr freien Lsg. des $CuBr_2$ Pyridin und filtriert die indigoblaue Lsg. von den grünen Nädelchen der völlig reinen Verb. ab. Das Filtrat gibt auf Zusatz von Ae. mehr Kristalle. — 2. Man versetzt konz. wss. $CuCl_2$-Lsg. mit konz. HBr und die rotviolette Lsg. solange mit Pyridin, bis sie tiefgrün geworden ist. Durch mehrmaliges Umkristallisieren des Kristallfilzes, in dem noch ein Teil des Br durch Cl ersetzt ist, aus W. erhält man bis auf 1% die reine Verb. — 3. Aus Salz b) durch Erhitzen (s. unten). — Grüne zarte Nadeln. Schm. bei etwa 145° unter starker Zers. zu einer braunschwarzen Fl. Löslich in W., durch sd. W. teilweise zers.; das Filtrat gibt die unveränderte Verb. PFEIFFER u. PIMMER (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 108).

	Berechnet.	PFEIFFER u. PIMMER. Gefunden.	
Cu	16.67	16.73	16.86
Br	41.93	41.96	
N	7.35	7.42	

b) $CuBr_2,6C_5H_5N$. — 1. Man wirft wasserfreies fein gepulvertes $CuBr_2$ in Pyridin, welches auf dem Wasserbade erhitzt ist, erwärmt, wenn die lebhafte Rk. vorüber ist, den grünen Brei noch eine Stunde mit einem kleinen Ueberschuß an Pyridin unter ständigem Rühren, läßt erkalten, filtriert und trocknet sehr schnell zwischen Papier. VARET (*Bull. soc. chim.* [3] 5, (1891) 845; *Compt. rend.* 112, (1891) 622). — 2. Man behandelt Salz a) mit überschüssigem Pyridin, bis die M. blau geworden ist, löst in sd. Pyridin und läßt erkalten. PFEIFFER u. PIMMER (zusammen mit P. KOCH). — Blaue, PFEIFFER u. PIMMER, schön dunkelgrüne kleine harte Kristalle. Riecht stark nach Pyridin. Löslich in W. und Pyridin. Verliert an der Luft und beim Erhitzen Pyridin und wird lebhaft grün. VARET. Es entsteht Salz a). Gewichtsverlust ber. 45.3, gef. 44.8%; Rückstand ber. 16.67, gef. 16.43% Cu. PFEIFFER u. PIMMER.

		VARET.
Cu	9.10	9.20
Br	22.95	23.32
C_5H_5N	67.95	67.40
$CuBr_2,6C_5H_5N$	100.00	99.92

Im Original ist 100.00 addiert. Demnach scheinen die ber. Zahlen einen kleinen Fehler zu haben. P.

c) *Pyridinbromhydrat-Cupribromid.* $2C_5H_5N.HBr,CuBr_2$. Bzw. *Tetrabromocuprisaures Pyridinium.* $CuBr_4,2(H.C_5H_5N)$. — Man löst Verb. a) in konz. HBr, läßt die tiefrote Lsg. langsam erkalten, wäscht mit abs. Ae. und trocknet im Exsikkator neben Natronkalk. — Rotschwarze prächtig glänzende prismatische, vielleicht monokline Nadeln. Sll. in W. schwach grün. Löslich in A. und Aceton. PFEIFFER u. PIMMER (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 110).

	Berechnet.	PFEIFFER u. PIMMER. Gefunden.		
Cu	11.70	11.97	11.66	
Br	58.86	58.44	59.0	58.43
N	5.16	5.32		

3. *Mit Chinolin.* a) *Cupribromid-Chinolin.* — Das von PIMMER (*Dissert., Zürich*) beschriebene $CuBr_2,2C_9H_7N$ und ein daraus erhaltener sog. basischer Körper haben sich als komplexe Cuprocuprisalze herausgestellt. PFEIFFER (*Z. anorg. Chem.* 48, (1906) 100).

b) *Chinolinbromhydrat-Cupribromid.* $2(C_9H_7N.HBr),CuBr_2,3H_2O$. Bzw. *Tetrabromocuprisaures Chinolinium.* $CuBr_4,2(H.C_9H_7N),3H_2O$. — Man gibt zu festem

$CuBr_2$ 2 Mol. Chinolin und überschüssige konz. HBr, erwärmt die h. gewordene M. bis zur klaren dunkelfarbenen Lsg., läßt erkalten, kristallisiert aus konz. HBr um und trocknet auf einer Tonplatte neben Natronkalk. Reichliche Ausbeute. — Schwarze Blättchen. Im Exsikkator leicht wasserfrei. Sll. in W. schwach grün. Pfeiffer u. Pimmer.

	Berechnet.	Pfeiffer u. Pimmer. Gefunden.	Lufttrocken.		Neben $CaCl_2$ getrocknet.	
Cu	9.12	9.26	9.07			
Br	45.87	46.07	46.10	45.83	49.72	49.61
N	4.01	4.57				

4. *Mit Anilin.* — Legt man die achtfache *Cupranilin-Gruppe* $Cu(C_6H_7N)''$ zugrunde und ersetzt Br allmählich durch $C_2H_3O_2$, so erhält man vom Cupranilinbromid bis zum Cupranilinacetat 17 Verbb., von denen 6 dargestellt sind. Mit abnehmendem Gehalt an Br wächst die Beständigkeit, die Heftigkeit der Rk. mit einem Tropfen starker HNO_3, nimmt die Kristallinität ab und wird die Farbe schwärzer und blauer. Die Darst. scheint von zwei Faktoren abzuhängen, von dem Verhältnis von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $CuBr_2$, von dem man ausgeht, und von der zur Kristallisation erforderlichen Zeit. Ist letztere sehr klein, so wird das Prod. kristallinisch und reich an Br. Vielleicht ändert sich der Umwandlungspunkt der Verbb. stetig. $CuBr_2,2C_6H_5.NH_2$ und $CuBr(C_2H_3O_2),2C_6H_5.NH_2$ sind unzweifelhaft chemische Verbb., die anderen (Eigenschaften und Analysen a. a. O.) — $Cu_8Br_{15}(C_2H_3O_2),16C_6H_5.NH_2$ — $Cu_8Br_{13}(C_2H_3O_2)_3,16C_6H_5.NH_2$ — $Cu_2Br(C_2H_3O_2)_3,4C_6H_5.NH_2$ — $Cu_8Br(C_2H_3O_2)_{15},16C_6H_5.NH_2$ — vielleicht Gemenge [oder Mischkristalle, P.], die aber u. Mk. völlig homogen erscheinen. Cuprianilinacetat konnte nicht dargestellt werden. Es wurde aber eine Verb. mit 19.82 % Cu — $2Cu(C_2H_3O_2)_2,3C_6H_5.NH_2$ —, eine mit 19.10 % Cu in langen hellblauen Nadeln, ein braunes Pulver mit 21.80 % Cu und ein schwarzes Pulver mit 17.28 % Cu erhalten. Th. W. Richards u. Moulton (*Proc. Am. Acad.* **31** bzw. [2] **23**, (1896) 87).

a) $CuBr_2,2C_6H_5.NH_2$. — Entsteht immer, wenn $CuBr_2$ zu einer alkoh. Lsg. von Anilin gesetzt wird, schöner kristallinisch bei Ggw. von Essigsäure. Beispielsweise setzt man zu der Lsg. von 3 g $CuBr_2,2H_2O$ in etwa 40 ccm A. 20 ccm Essigsäure und 15 ccm Anilin. Das Gemisch wird sofort grün und setzt dann Kristalle ab. — Braune glänzende Blättchen, teils heller, teils dunkler, zuweilen goldgelb, zuweilen lange schwarzglänzende Kristalle. Die Verschiedenheit in der Farbe hängt vielleicht von der Dicke der Einzelkristalle ab. W. zers. in basisches Cupribromid, $C_6H_5.NH_2HBr$ und etwas $C_6H_5.NH_2$. Alkalien und Säuren zers. Unl. in A. und Eisessig. Th. W. Richards u. Moulton.

		Richards u. Moulton. Mittel.
Cu	15.53	15.55
Br	39.04	38.98
$C_6H_5.NH_2$	45.43	45.00
$CuBr_2,2C_6H_5.NH_2$	100.00	99.53
N	6.83	6.77

$C_6H_5.NH_2$ wurde aus der bei der Verbrennung erhaltenen Menge CO_2 berechnet, N nach Dumas bestimmt. Th. W. Richards u. Moulton.

b) $CuBr(C_2H_3O_2),2C_6H_5.NH_2$. — Entsteht schwierig; vielleicht ist eine bestimmte Temp. nötig. — Man mischt die Lsg. von 3 g $CuBr_2,2H_2O$ in 50 ccm A. mit der von 3 g $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ in einem Gemenge von 10 ccm Essigsäure des Handels und 20 ccm W., fügt 15 ccm Anilin zu und läßt 1/2 Stunde stehen. So wurde die Verb. nur einmal erhalten; sonst reichlich, wenn man einige der Kristalle auf obiges Gemenge brachte, sobald seine Kristallisation zu erwarten war. — Braune Kristalle. W. zers. teilweise. KOH entfernt das Br nur schwierig. Konz. HNO_3 zers. leicht. Fast unl. in A. und Eisessig. Th. W. Richards u. Moulton.

	Berechnet.	Richards u. Moulton. Gefunden.			
Cu	16.38	16.33			
Br	20.70		20.70	21.14	20.80

Br kann nicht durch $AgNO_3$ gefällt werden. Man muß durch Erhitzen mit Na_2CO_3 unter ständigem Bedecken damit aufschließen. Th. W. Richards u. Moulton.

J. Von Cuprojodid. 1. *Mit Phenylhydrazin.* $CuJ,2C_6H_5.N_2H_3$. — Man tröpfelt unter Schütteln 20 ccm Phenylhydrazin zu einer Lsg. von 19 g CuJ in 200 ccm 20 %ig. $Na_2S_2O_3$-Lsg., schwemmt in 200 ccm etwas Phenylhydrazin enthaltendem W. auf, wäscht mit W., saugt ab und trocknet in der Luftleere (1). Fügt man Phenylhydrazin schneller zu, so setzt sich die Verb. erst beim Schütteln (2) ab. — Weißer kristallinischer Nd. (1) oder rhomboide Prismen und Blätter (2). Zers. beginnt über 100°, wird sehr schnell bei 170°. Moitessier.

2. *Mit Pyridin.* $CuJ,2C_5H_5N$. — Man bringt feingepulvertes CuJ zu Pyridin, das sich dabei erhitzt und braungelb wird, kocht mit der weißen M., gibt so viel CuJ nach wie sich löst, gießt durch einen heißen Trichter und läßt kristallisieren. — Gelbe kleine Kristalle. Wird in einer Pyridinatmosphäre schnell grün, dann gebräunt. Erhitzen verjagt Pyridin völlig. Ll. in Pyridin, namentlich h. Mit dem zehnfachen Vol. Ae. geschüttelt wird es weiß, verliert aber völlig das Pyridin selbst nach mehreren Tagen nicht. Varet (*Bull. soc. chim.* [3] 5, (1891) 845; *Compt. rend.* **112**, (1891) 391).

		Varet.
Cu	18.22	18.05
J	36.44	36.14
C_5H_5N	45.33	45.72
$CuJ,2C_5H_5N$	99.99	99.91

3. *Mit Anilin.* $CuJ,C_6H_5.NH_2$. — Aus 0.5 g CuJ wie die CuCl-Verb. (S. 1053), der es ähnelt. — Lange weiße Nadeln, die sich an der Luft rosa, nach einigen Stunden schwarz färben. Saglier.

		Saglier.
Cu	22.39	22.18
J	44.79	44.49
$C_6H_5.NH_2$	32.81	31.86
$CuJ,C_6H_5.NH_2$	99 99	98.53

4. *Mit Xanthogenamid.* a) $CuJ,CSNH_2OC_2H_5$. — Man sättigt sd. 5 %ige alkoh. Lsg. von Xanthogenamid mit CuJ ab und kristallisiert aus A. um. — Kleine feine Nadeln. Rosenheim u. Stadler.

	Berechnet.	Rosenheim u. Stadler. Gefunden.	
Cu	21 54	21.00	21.49
N	4.74	4.84	

b) $CuJ,2CSNH_2OC_2H_5$. — 1. Man versetzt heiße alkoh. Lsg. von $CuCl,3CSNH_2OC_2H_5$ mit w. KJ-Lsg., filtriert von dem geringen Nd. ab und läßt einige Stunden stehen. Debus. — 2. Aus der abs. alkoh. Lsg. äquimol. Mengen von Salz a) und c). Rosenheim u. Stadler. — Weiße prismatische Nadeln, konzentrisch gruppiert. Debus. Schmp. 118°. Rosenheim u. Stadler. Bei stärkerem Erhitzen zers. unter Schwärzung und Entw. von Merkaptan. Unl. in W., ll. in k. Alkohol. Debus.

	Berechnet von Rosenheim u. Stadler.	Debus. Gefunden.	Rosenheim u. Stadler. Gefunden.
Cu	15 88		16.10
J	31.73	32.11	

c) $CuJ,3CSNH_2OC_2H_5$. — Bei weiterem Verdunsten der Mutterlauge von Salz b). Debus. Kristallisiert aus abs. A. stets mit etwas CuJ. Rosenheim u.

Stadler. — Große Blätter. Debus. Schmp. etwa 112°. Zerfällt beim Umkristallisieren aus Bzl. in Salz a) und b). (Gef. 14.19, ber. 12.58 % Cu.) Rosenheim u. Stadler.

5. *Mit Thioharnstoff.* a) CuJ,CSN_2H_4. — Wird im Gemenge mit CuJ bei Zusatz von HJ zur wss. Lsg. von b) als kristallinischer Nd. erhalten. Rosenheim u. Loewenstamm.

b) $CuJ,3CSN_2H_4$. — Man sättigt wss. Lsg. von Thioharnstoff in der Hitze mit CuJ, läßt erkalten und bringt das Oel mehrere Tage über H_2SO_4. — Wasserklare sechsseitige Kristalle. Wl. in k. W.; h. W. zersetzt. Ll. in abs. Alkohol. Molekulare Leitfähigkeit der wss. Lsg.:

v	32	64	128	256	512	1024
μ	60.2	62.3	65.0	67.7	72.4	78.2

Loewenstamm (*Dissert., Berlin* **1901**), Rosenheim u. Loewenstamm (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 67).

	Berechnet.	Rosenheim u. Loewenstamm. Gefunden.	
Cu	15.15	14.05	14.29
J	30.35	30.61	30.75
S	22.94	22.09	22.32
N	20.08	19.54	

c) $CuCl,3CSN_2H_4,CuJ,2CSN_2H_4$. — Fällt aus der mit der äquivalenten Menge von KJ versetzten Lsg. von $CuCl,3SCN_2H_4$. Kohlschütter u. Brittlebank (*Ann.* **349**, (1906) 255).

	Berechnet.	Kohlschütter u. Brittlebank. Gefunden.
Cu	18.86	19.23
S	23.95	24.27
Cl	5.29	5.43
J	18.93	18.39

6. *Mit Phosphorigsäuretrialkylestern.* — Ueber Darst. vgl. S. 1060. Arbusoff.

$CuJ,P(OCH_3)_3$. — Die Komponenten werden über 150° erwärmt. — Farblose Nadeln. Schmp. 175° bis 177°. Ll. in Chloroform, swl. in Ae.

$CuJ,2P(OCH_3)_3$. — Die Komponenten werden unter 100° erwärmt. — Farblose, rhombische, zentimeterlange Tafeln. Schmp. 69° bis 70°. Ll. in Ae. und Chloroform.

$CuJ,P(OC_2H_5)_3$. — Mol.-Gew. in Bzl. 1088. — Farblose, doppelbrechende, sechsseitige Tafeln. Schmp. 109° bis 110°. Ll. in Ae., Chloroform, Bzl. und Petroläther.

$CuJ,P(OC_3H_7)_3$. — Kleine Nadeln. Schmp. 64° bis 65°.

$CuJ,P[OCH(CH_3)_2]_3$. — Bandartige Kristalle. Schmp. 184° bis 185°. Ll. in Ae., Bzl., Chloroform, Petroläther.

$CuJ,2P(OC_6H_5)_3$. — Prachtvolle zu Drusen verwachsene Prismen aus Ae. Schmp. 73° bis 76°. Ll. in Ae. und Chloroform.

$CuJ,2P(C_2H_5)_3$. — Rhombische Tafeln. Schmp. 37° bis 39°. Vgl. S. 1060.

K. Von Cuprophosphat. *Mit Thioharnstoff.* $Cu_2HPO_4,6CSN_2H_4$. Bzw. *Zweibasisches Cuprothiocarbamidphosphat* $[Cu(CSN_2H_4)_3]_2HPO_4$. — Man sättigt w. Lsg. von Thioharnstoff mit $Cu_3(PO_4)_2,3H_2O$ und kristallisiert mehrfach um. — Weiße, büschelförmig angeordnete Nadeln. Rosenheim u. Loewenstamm.

	Berechnet.	Rosenheim u. Loewenstamm. Gefunden.		
Cu	18.68	16.78	17.17	
P	4.57	4.46	4.66	4.43
S	28.29	27.18	27.35	
N	24.75	22.92		

L. Von Cuprokarbonat. *Mit Thioharnstoff.* a) *Normales.* — α) Man sättigt die Lsg. von $CuOH,3CSN_2H_4$ mit CO_2. — Feiner kristallinischer Nd., der sich durch seine Zersetzlichkeit der Analyse entzieht. Rosenheim u. Loewenstamm. — β) Aus der Lsg. des $CuCl,3CSN_2H_4$ fällt Na_2CO_3 einen weißen amorphen Nd., der fast sämtliches Cu enthält. Er färbt sich in der Kälte, beim Kochen sofort, dunkel unter B. von CuS. Rathke (*Ber.* **17**, (1884) 303).

b) *Saures.* — 1. Man leitet CO_2 in die Suspension von frisch gefälltem CuOH in Thioharnstoff-Lsg. Vgl. a, α). — 2. Man benetzt Cu mit der Lsg. von Thioharnstoff und läßt an der Luft stehen. — Nach 2) farblose Nädelchen im Gemenge mit CuS. Ll. in W. Das feste Salz und die wss. Lsg. werden durch Säuren unter starker Entw. von CO_2 und B. der entsprechenden Cuprisalzverbindung zersetzt. RATHKE.

M. Von Cupriacetat. 1. *Mit Aethylendiamin.* a) $Cu(C_2H_3O_2)_2,C_2H_4(NH_2)_2$. — Man setzt 1 Mol. Aethylendiamin zu konz. $Cu(C_2H_3O_2)_2$-Lsg. und engt die tiefblaue Lsg. ein. — Dunkelgrüne, große, glänzende, prismatische Kristalle. Schmp. etwa 273°. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 13).

		GROSSMANN u. SCHÜCK.
Cu	26.31	26.07
$C_2H_3O_2$	48.82	49.31
$C_2H_4(NH_2)_2$	24.86	25.31
$Cu(C_2H_3O_2)_2,C_2H_4(NH_2)_2$	99.99	100.69

b) $Cu(C_2H_3O_2)_2,2C_2H_4(NH_2)_2,H_2O$. — Darst. analog a). — Hellblaue, anscheinend rhombische Platten. Ll. in W. ohne Zers. Schmp. 115°. GROSSMANN u. SCHÜCK.

		GROSSMANN u. SCHÜCK.
Cu	19.89	19.62
$C_2H_3O_2$	37.52	37.98
$C_2H_4(NH_2)_2$	37.58	37.44
H_2O	5.629	5.12
$Cu(C_2H_3O_2)_2,2C_2H_4(NH_2)_2,H_2O$	100.619	100.16

c) $Cu(C_2H_3O_2)_2,3C_2H_4(NH_2)_2,2H_2O$. — Darst. analog a). — Dunkelblaue vierseitige Blätter. Sehr hygroskopisch. Schmp. etwa 67°. Ll. in Wasser. GROSSMANN u. SCHÜCK.

		GROSSMANN u. SCHÜCK.
Cu	15.98	15.34
$C_2H_3O_2$	30.16	29.64
$C_2H_4(NH_2)_2$	45.30	44.79
H_2O	9.049	8.623
$Cu(C_2H_3O_2)_2,3C_2H_4(NH_2)_2,2H_2O$	100.489	98.393

2. *Mit Pyridin.* — Die Leitfähigkeit von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in Pyridin ist 6.6×10^{-7}. SAMMIS (*J. Phys. Chem.* **10**, (1906) 611).

a) *Cupriacetat-Pyridin.* — In nichtwäßrigen Lsgg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in reinem oder alkoh. Pyridin ist wahrscheinlich der Komplex $Cu(OAc)_2Py_2$ vorhanden. Dieser ist ein anderer wie der in wss. Pyridin auftretende Komplex, der mehr als zwei stark auxochrom wirkende Pyridinmoleküle enthalten dürfte. HANTZSCH u. ROBERTSON (*Ber.* **41**, (1908) 4328).

α) $Cu(C_2H_3O_2)_2,C_5H_5N$. — Man verdampft oder verdunstet die blaue pyridinhaltige Lsg. von Cupriacetat in W. oder A. — Smaragdgrüne, glänzende, sechsseitige Tafeln und kurze Prismen. Aendert das Gewicht an der Luft oder in der Luftleere über H_2SO_4 nicht. Bei 100° etwas zers. Aus h. W. umzukristallisieren; beim längeren Kochen scheidet sich ein feines helles Pulver ab und entweicht Pyridin. Aus A. umzukristallieren; beim Erwärmen entstehen nicht unerhebliche Mengen amorpher bräunlicher Zersetzungsprodukte. F. FOERSTER (*Ber.* **25**, (1892) 3420).

	Berechnet.	FOERSTER. Gefunden.			
Cu	24.40	24.30	24.35	24.30	
C_5H_5N	30.31				30.13

Im Original sind die ber. und gef. Mengen umgestellt. P.

β) $Cu(C_2H_3O_2)_2,4C_5H_5N$. — 1. Man rührt fein gepulvertes Cupriacetat mit überschüssigem Pyridin zusammen, gießt ab und trocknet schnell

zwischen Fließpapier. F. FOERSTER. — 2. Man behandelt eine sd. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in W. oder A. mit einem großen Ueberschuß an Pyridin und dampft möglichst schnell ab. TOMBECK (*a. a. O.*, 123). — Blaues Pulver, FOERSTER; dunkelblaue kleine Tafeln, TOMBECK. Verliert an der Luft (sehr leicht, TOMBECK) 3 Mol. C_5H_5N, ohne daß dazwischen $Cu(C_2H_3O_2)_2,2C_5H_5N$ entsteht, FOERSTER. Ll. in W.; andere Lösungsmittel spalten 3 Mol. C_5H_5N ab. — Gefunden 12.55; berechnet 12.73 % Cu. — FOERSTER.

b) $Cu(C_2H_3O_2)_2,C_5H_5N$ *mit Kristallalkohol.* — Scheidet sich an den Gefäßwänden ab, wenn man eine schwache Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in A., die mit viel Pyridin versetzt ist, vollständig eindampft. — Stark glänzende, aus kleinen Blättchen bestehende Krusten. Verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temp. nicht. TOMBECK.

c) *Pyridinacetat-Cupriacetat.* $2C_5H_5N.CH_3CO_2H,Cu(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$. — Man gießt einen Ueberschuß von Essigsäure in die blaue durch Behandlung der wss. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ mit Pyridin erhaltene Fl. und dampft ein. — Dunkelgrüne, kurze, dicke, hexagonale Tafeln. Verliert an der Luft leicht Essigsäure; gepulvert riecht es stark danach. Wird beim Erhitzen zers. und verbrennt zu CuO. Wl. in k. W. mit blauer Farbe; sd. W. zersetzt. TOMBECK.

Wasserfrei.	Berechnet.	TOMBECK. Gefunden.
Cu	13.81	13.89
C	47.01	47.27
H	5.22	5.26
N	5.26	5.19

Das Salz enthält 7.05% H_2O. TOMBECK.

3. *Mit Homologen des Pyridins.* a) *Cupriacetat-α-Pikolin.* α) *Basisches.* — Man läßt die blaue klare Lsg. des $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in nicht zu viel wss. Pikolin an der Luft stehen. — Grasgrüne Kristalle. Riecht schwach nach Pikolin; verliert dieses nicht an der Luft. Ll. in W. und A., unl. in Ae. Die wss. Lsg. läßt bei der Dest. zuerst Pikolin, dann $C_6H_7N.CH_3CO_2H$ entweichen, während $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und CuO zurückbleibt. — Waltet in der blauen Lsg. Pikolin vor, so bilden sich unter Verflüchtigung von W. und $C_6H_7N.CH_3CO_2H$ rektanguläre Säulen. Röten Lackmus nicht. Verwittern langsam an der Luft, aber ohne Abgabe des Pikolins. Ll. in W. und A., unl. in Ae. Sd. Wasser zers. wie die grünen Kristalle. UNVERDORBEN.

β) *Normales.* $Cu(C_2H_3O_2)_2,4C_6H_7N,2H_2O$. — Man tropft in alkoh. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ Pikolin und verdampft die tiefblaue Fl. — Dunkelgrüne glänzende Kristalle in schwammiger Grundmasse. TOMBECK.

Wasserfrei.	Berechnet.	TOMBECK. Gefunden.
Cu	11.47	11.51
C	60.70	60.80
H	6.14	6.22
N	10.11	10.02

Gehalt an H_2O 6.62% TOMBECK.

4. *Mit Chinolin.* $Cu(C_2H_3O_2)_2,C_9H_7N$. — Aus konz. wss. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ sofort, aus verd. nach einiger Zeit durch Chinolin. — Grünes kristallinisches Pulver oder moosgrüne Kristalle. Schm. bei 240° noch nicht. Ziemlich ll. in A., etwas weniger in k. W. Durch sd. W. und Säuren zersetzt. BORSBACH (*Ber.* **23**, (1890) 435).

	Berechnet.	BORSBACH. Gefunden. 1.	2.	3.
Cu	20.40	20.20	20.16	20.43

1. bestimmt durch NaOH, 2. aus dem Glührückstand, 3. elektrolytisch. BORSBACH.

5. *Mit Anilin.* a) *Cupriacetat-Anilin.* $Cu(C_2H_3O_2)_2,2C_6H_5.NH_2$. *α) Mit 1 Mol.* H_2O. — Man tröpfelt zu der Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in luftfreiem W. in einer CO_2-Atmosphäre eine alkoh. Anilin-Lsg. und trocknet die kleinen Kristalle, zu denen die sofort dunkler gewordene Fl. bald gesteht, schnell zwischen zwei porösen Platten. In CO_2-Atmosphäre aufzubewahren. — Schwarzgrüne mkr. Nadeln. Wird auch in der Mutterlauge an freier Luft braun. Löslich in W. mit dunkelgrüner Farbe; die Lsg. zers. sich schnell, namentlich bei höherer Temp. Leichter l. in Alkohol. TOMBECK (*Ann. Chim. Phys.* [7] 22, (1901) 113).

Wasserfrei.	Berechnet.	TOMBECK. Gefunden.
Cu	17.28	17.30
C	52.24	52.35
H	5.44	5.43
N	7.62	7.56

Gehalt an H_2O 4.66 %. TOMBECK.

β) Mit 2 Mol. H_2O. — Man versetzt eine k. gesättigte Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ mit reinem frisch destilliertem Anilin und saugt das nach sofortiger intensiver Grünfärbung der Fl. sich abscheidende feste Salz schnell ab. — Grüne Blättchen. Zers. sich leicht unter Dunkelfärbung. Verliert über H_2SO_4 anscheinend W. und Anilin. Löslich in W. und Alkohol. Gef. 15.01, 15.89, ber. 15.74 % Cu. LEY (*Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 956).

b) *Anilinacetat-Cupriacetat.* $2(C_6H_5.NH_2,CH_3CO_2H),Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$. — Man fügt zur Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ Anilin (s. a, β) löst den Nd. in überschüssiger Essigsäure und verdampft die grüne Fl. zur Kristallisation ab. — Hellgrüne, leichte, seidige, sehr kleine Nadeln. Schmilzt beim Erhitzen im Kristallwasser, gibt dann Essigsäure und zugleich Anilin ab, die sich entzünden, und hinterläßt CuO. Löslich in W. und in A. ohne Zers. TOMBECK.

Wasserfrei.	Berechnet.	TOMBECK. Gefunden.
Cu	13.02	12.80
C	49.23	48.32
H	5.75	5.72
N	5.75	5.58

Gehalt an H_2O 3.48%. TOMBECK.

N. Von Kupferoxalat. N[1]. Von Cuprooxalat. *Mit Thioharnstoff.* a) $Cu_2C_2O_4,4CSN_2H_4,2H_2O$. Bzw. $2[Cu(CSN_2H_4)_2(H_2O)]C_2O_4$. — Aus $[Cu(CSN_2H_4)_2(H_2O)]NO_3$ und der äquivalenten Menge $K_2C_2O_4$. — Oxydiert sich schnell. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*Ann.* **349**, (1906) 246).

	Berechnet.	KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK. Gefunden.
Cu	22.83	22.98
S	23.20	25.03

Eine genaue Analyse war wegen der großen Zersetzlichkeit nicht auszuführen. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK.

b) $Cu_2C_2O_4,6CSN_2H_4$. Bzw. *Cuprothiocarbamidoxalat* $[Cu(CSN_2H_4)_3]_2C_2O_4$. — 1. Aus $CuCl_2,2CSN_2H_4$ und $K_2C_2O_4$. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK (*Ann.* **349**, (1906) 239). — 2. Man sättigt Thioharnstoff-Lsg. mit CuC_2O_4. — Etwas gelbliche Tafeln. LOEWENSTAMM (*Dissert. Berlin,* **1901**); ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 69).

	Berechnet.	KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK. Gefunden.
Cu	18.80	18.50
S	28.65	28.06
C_2O_4	13.13	12.74

	Berechnet.	ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Gefunden.	
Cu	18.90	18.84	18.73
S	28.62	28.54	
N	25.05	24.46	

c) $CuHC_2O_4,3CSN_2H_4,H_2O$. — Man setzt zur mäßig verd. Lsg. von $CuCl,3CSN_2H_4$ Oxalsäure, wodurch fast sofort die gesamte Menge Cu und Thioharnstoff abgeschieden wird. — Glänzende Blättchen. KOHLSCHÜTTER (*Ber.* 36, (1903) 1153).

	Berechnet von KOHLSCHÜTTER.	KOHLSCHÜTTER. Gefunden.	KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK. Gefunden.
Cu	15.83	15.35	15.35
S	24.12	23.93	22.93
C_2O_4	22.11		21.70

Von KOHLSCHÜTTER nach der Best. des Cu und S zuerst für $Cu_2C_2O_4,6CSN_2H_4,7H_2O$ gehalten. Ist in Wahrheit ein saures Oxalat. KOHLSCHÜTTER u. BRITTLEBANK.

N². Von Cuprioxalat. 1. *Mit Pyridin.* a) $CuC_2O_4,2C_5H_5N$. — 1. Man rührt trocknes Cuprioxalat mit Pyridin zusammen, gießt den Ueberschuß ab und preßt zwischen Fließpapier. SEUBERT u. RAUTER (*Ber.* 25, (1892) 2825). — 2. Man läßt $CuC_2O_4,4C_5H_5N$ kurze Zeit bei gewöhnlicher Temp. stehen. TOMBECK (*a. a. O.*, 125). — Hellblaues Pulver, u. Mk. kleine, fast farblose, durchsichtige Säulen. Riecht stark nach Pyridin. Gibt an der Luft oder bei gelindem Erwärmen Pyridin ab. Beginnt sich bei etwa 130° zu zers. Verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit stark rußender gelber, grün gesäumter Flamme. — Gef. in einem Prod., das über H_2SO_4 gelegen hatte, 52.90 %, in einem, das 4 Monate an der Luft gelegen hatte, 52.86 % CuC_2O_4; ber. 48.91 %. SEUBERT u. RAUTER.

b) $CuC_2O_4,4C_5H_5N,2H_2O$. — Man kocht CuC_2O_4 mit wss. Pyridin und stellt die himmelblaue Lsg. ziemlich lange zur Kristallisation hin. — Stark dunkelblaue, kleine, prismatische Tafeln. Verliert bei gewöhnlicher Temp. leicht Pyridin (siehe a). TOMBECK.

Wasserfrei.	Berechnet.	TOMBECK. Gefunden.
Cu	13.58	13.93
C	56.47	56.27
H	4.28	4.32
N	11.98	11.77

Gehalt an H_2O 7.50 %. TOMBECK.

2. *Mit Homologen des Pyridins.* a) *Mit α-Pikolin.* — α) $CuC_2O_4,2C_6H_7N$. — Entsteht bei 40° aus $CuC_2O_4,4C_6H_7N$. Laubgrün. TOMBECK.

β) $CuC_2O_4,4C_6H_7N,2H_2O$. — Man gießt Pikolin auf gut getrocknetes CuC_2O_4. Das hellblaue Pulver wird sofort dunkel und kristallinisch; beim Stehen wachsen sich einzelne Kristalle besonders aus. Diese werden gesammelt. — Dunkelblaue glänzende parallelepipedische Kristalle. Wird bei 40° laubgrün unter Verlust von 2 Mol. C_6H_7N, in höherer Temp. unter Aufwallen braun; verbrennt zuletzt zu CuO. W. zers. bei gewöhnlicher Temp., nach dem Kochen bleibt nur CuC_2O_4 zurück. TOMBECK.

	Wasserfrei. Berechnet.	TOMBECK. Gefunden.
Cu	12.13	12.24
C	59.59	60.07
H	5.39	5.46
N	10.69	10.52

Gehalt an H_2O 6.2 %. TOMBECK.

b) *Mit α-Lutidin.* $CuC_2O_4,2C_7H_9N,2H_2O$. — Man bringt zu gut getrocknetem CuC_2O_4 Lutidin, fügt sd. W. zu, filtriert die stark dunkelgrüne Lsg. und verdampft. — Dunkelgrüne, sehr kleine Tafeln. Verwittert an der Luft und hinterläßt ein Pulver von unbekannter Zus. Bei schwachem Erwärmen hinterbleibt CuC_2O_4, bei schneller Steigerung der Temp. verbrennt es mit rußender grün gesäumter Flamme und läßt CuO zurück. TOMBECK.

	Wasserfrei. Berechnet.	TOMBECK. Gefunden.
Cu	17.38	17.42
C	52.53	52.50
H	4.92	4.88
N	7.67	7.60

Gehalt an H_2O 8.91 %. TOMBECK.

3. *Mit Anilin.* $CuC_2O_4,2C_6H_5.NH_2$. — Man verreibt gepulvertes CuC_2O_4 mit überschüssigem Anilin, preßt aus der schnell dick werdenden grünen M. das überschüssige Anilin zwischen Fließpapier heraus und trocknet durch Pressen zwischen porösen Platten. — Dunkelgrünes Pulver, unter der Lupe eine M. kleiner harter Kristalle. Wird an der Luft, namentlich wenn es feucht ist, braun. Verliert bei längerem Liegen an der Luft oder bei gelindem Erwärmen Anilin. Verbrennt bei stärkerem Erhitzen mit gelblicher, rußender, grün gesäumter Flamme. Löslich in W.; die grüne Lsg. wird bald, noch schneller bei geringer Erwärmung, braun. Die schön hellgrüne Lsg. in A. wird bald schwarz. TOMBECK.

	Berechnet.	TOMBECK. Gefunden.
Cu	18.81	18.89
C	49.77	49.82
H	4.15	4.26
N	8.29	8.14

O. Von Cupritartrat. — *Mit Aethylamin.* — Aethylamin löst leicht $CuH_4C_4O_6$ zu einer dunkelblauen Fl., die beim Verdunsten über Kalk ein dunkelblaues Glas hinterläßt, das an der Luft bald zerfließt, sonst aber fast dieselben Eigenschaften wie die Verb. mit $2NH_3$ hat. Nach mehrwöchigem Liegen an der Luft löst sich das Salz nicht mehr vollständig in W. Die Lsg. hinterläßt eine grünlichblaue Verb., die aus der Luft Feuchtigkeit anzieht, mit KOH Aethylamin entwickelt und 29.33 % CuO neben 54.6 % Weinsäure enthält. SCHIFF.

P. Von Kupfercyanid. P¹. Von Cuprocyanid. 1. *Mit Phenylhydrazin.* $CuCN,C_6H_5.N_2H_3$. — Beim Erhitzen von CuCN mit Phenylhydrazin. — Metallisch silbrig glänzende Schuppen. Verfärbt sich bei gewöhnlicher Temp. schnell, entwickelt N unter dem Einfluß des O und nimmt zuletzt tiefen Kupferglanz an. Zers. sich etwas über 110° in CuCN, NH_3, N, C_6H_6 und $C_6H_5.N_2H_3$. Auf B. und Zers. dieser Verb. beruht die katalytische Wrkg. des CuCN auf $C_6H_5.N_2H_3$, durch die aus einem sehr großen Ueberschuß des letzteren nahezu die ber. Menge N entwickelt wird. STRUTHERS (*Proc. Chem. Soc.* **21**, (1905) 95).

2. *Mit Aethylcarbylamin.* $CuCN,2C_2H_5.NC$. — CuCN nimmt aus einer ätherischen Lsg. von Aethylcarbylamin davon 2 Mol. auf. Dieses entweicht fortwährend wieder beim Auswaschen und beim Trocknen in der Luftleere. K. A. HOFMANN u. BUGGE (*Ber.* **40**, (1907) 1777).

	Berechnet.	HOFMANN u. BUGGE. Gefunden.
Cu	31.76	33.65
C	42.21	40.25
H	5.02	5.09

3. *Mit Pyridin.* $CuCN,2C_5H_5N$. — Man sättigt sd. Pyridin mit CuCN, gibt etwas sd. Pyridin nach, filtriert durch einen h. Trichter und läßt erkalten. — Gelbe große Blätter. Ll. in h. Pyridin. Riecht stark nach Pyridin. Verliert Pyridin völlig beim Erhitzen weit unter der Zersetzungstemperatur des Cyanids. VARET (*Bull. soc. chim.* [3] 5, (1891) 846; *Compt. rend.* **112**, (1891) 391).

		VARET.
CuCN	36.16	35.95
C_5H_5N	63.83	63.02
$CuCN,2C_5H_5N$	99.99	98.97

4. *Mit Thioharnstoff.* $CuCN,2CSN_2H_4,H_2O$. Bzw. *Cuprodithiocarbamidcyanid.* $[Cu(CSN_2H_4)_2]CN,H_2O$. — Man löst CuCN in wss. Thioharnstoff. — Weiße glänzende Nadeln. LOEWENSTAMM (*Dissert., Berlin* **1901**), ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* **34**, (1903) 68). — Eine dem $CuCN,2CSN_2H_4$ entsprechende *Cuprorhodanidverbindung* konnte nicht erhalten werden, da CuSCN sich nur in unwesentlichen Mengen in der Lsg. von Thioharnstoff löst. ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM.

	Berechnet.	ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Gefunden.	
Cu	24.44	24.31	24.23
S	24.67	24.58	24.41
N	26.99	26.59	

P². Von Cuprocupricyanid. 1. *Mit Methylaminen.* a) *Mit Methylamin.* $2CuCN,Cu(CN)_2,4NH_2CH_3$. — Eine dunkelblaue amorphe mehr als 4 Mol. Methylamin enthaltende Verb. wurde verschiedentlich beobachtet, konnte aber nicht in konstanter Zus. isoliert werden. LITTERSCHEID. — Man versetzt $CuSO_4$-Lsg. (1:10) mit so viel KCN-Lsg. (1:10), daß der zunächst entstehende grüne, dann vorübergehend blaue Nd. gerade eben in Lsg. geht, fügt zur blaugrünen Fl. Methylamin-Lsg., bis sie stark danach riecht und läßt die klare — oder wenn ein grünlicher nicht kristallisierter Nd. entstanden ist, davon abfiltrierte — Fl. längere Zeit stehen. Bei zu langem Stehen an der Luft erhält man amorphe grüne oder bläuliche Beimischungen, von denen kleinere Mengen beim häufigeren Umlegen der feuchten Kristalle auf einem Tonteller unschwer zu entfernen sind. — Saftgrüne glänzende rhombische Tafeln oder ähnliche Kristalle mit abgestumpften Ecken. Wird bei 100° dunkelmoosgrün und verliert anscheinend — genau stimmende Zahlen konnten nicht erhalten werden — 2 Mol. NH_2CH_3; nach achttägigem Erhitzen auf 105° bis 110° hinterbleibt reines CuCN. LITTERSCHEID (*Arch. Pharm.* **242**, (1904) 40).

		LITTERSCHEID.	
Cu	45.51	45.34	44.93
CN	24.83	24.61	
NH_2CH_3	29.65	29.31	
$2CuCN,Cu(CN)_2,4NH_2CH_3$	99.99		

b) *Mit Dimethylamin.* $2CuCN,Cu(CN)_24NH(CH_3)_2$. — Eine tiefblaue Verb. mit mehr als 4 Mol. Dimethylamin wurde erhalten, gab aber bei verschiedenen Darstellungen in großen Grenzen schwankende Analysendaten. LITTERSCHEID. — Analog der vorigen Verb. darzustellen. — Hellgrün, nicht deutlich kristallinisch. LITTERSCHEID.

		LITTERSCHEID.
Cu	40.18	40.39
CN	21.90	22.11
$NH(CH_3)_2$	37.91	37.61
$2CuCN,Cu(CN)_2,4NH(CH_3)_2$	99.99	100.11

c) *Mit Trimethylamin.* $2CuCN,Cu(CN)_2,4N(CH_3)_3$. — Die gelegentlich isolierten, mehr als 4 Mol. Trimethylamin enthaltenden, teils heller, teils dunkler blau gefärbten Ndd. hatten keine konstante Zus. LITTERSCHEID. — Darst. analog derjenigen der Verb. 1, a). — Blaß grünlichblau, amorph. LITTERSCHEID.

		LITTERSCHEID.
Cu	35.94	35.99
CN	19.59	19.29
$N(CH_3)_3$	44.46	44.28
$2CuCN,Cu(CN)_2,4N(CH_3)_3$	99.99	99.56

2. *Mit Pyridin.* $2CuCN,Cu(CN)_2,xC_5H_5N$. — Wird frisch bereitetes 2CuSCN, $Cu(SCN)_2$ mit Pyridin gekocht, so kristallisieren aus der gelben Lsg. anfangs farblose Tafeln von $CuSCN,C_5H_5N$, später — unter Uebergang der gelben Farbe in Dunkelgrün — glänzende Nadeln von $Cu(SCN)_2,4C_5H_5N$. LITTERSCHEID (*Arch. Pharm.* **240**, (1902) 77).

a) *Mit 2 Mol. Pyridin.* — Man trocknet Verb. c) 24 bis 30 Stunden bei 100°. Sie verliert dabei 34.18 % C_5H_5N (ber. für $3C_5H_5N$ 34.35 %). — Schmutzig gelblich-bräunliches Pulver. Liefert bei längerem Erhitzen auf 105° bis

110° CuCN (gef. 70.71, ber. 70.98 % Cu). Gef. 42.50, ber. 42.13 % Cu. LITTERSCHEID (*Arch. Pharm.* **242**, (1904) 39).

b) *Mit* 3 *Mol. Pyridin.* — Man erwärmt die Verb. c) mit viel W. und verfährt wie bei c). — Hellgrünes Pulver. Geht beim Erwärmen mit pyridinhaltigem W. (1 : 4) in c) über. LITTERSCHEID.

		LITTERSCHEID.
Cu	35.87	35.93
CN	19.55	20.00
C_5H_5N	44.57	43.96
$2CuCN,Cu(CN)_2,3C_5H_5N$	99.99	99.89

c) *Mit* 5 *Mol. Pyridin.* — Man versetzt $CuSO_4$-Lsg. (1 : 10) mit so viel Pyridin, daß der Nd. wieder völlig in Lsg. geht, fügt zu der tiefblau gefärbten Fl. vorsichtig KCN-Lsg. (1 : 10), sammelt den rostbraunen Nd. auf einem Filter, wäscht mit pyridinhaltigem W. und trocknet auf Ton. — Rostbraun. Verliert beim Liegen an der Luft 2 Mol. Pyridin und wird grün (Verb. b)) nach mehreren Tagen unter völligem Verlust von Pyridin weiß (CuCN). Trocknen bei 100° liefert in 24 bis 30 Stunden Verb. a), längeres Erhitzen auf 105° bis 110° CuCN. Schütteln oder gelindes Erwärmen mit viel W. führt in b) über. Pyridinhaltiges (1 : 4) sd. W. zers. völlig unter Abscheidung eines schwarzbraunen unl. Prod. L. in wss. KCN zu einer farblosen Flüssigkeit. LITTERSCHEID.

		LITTERSCHEID.		
Cu	27.66	28.17	28.24	27.97
CN	15.07			
C_5H_5N	57.26			
$2CuCN,Cu(CN)_2,5C_5H_5N$	99.99			

Q. Von Kupferrhodanid. *Uebersicht*: Q[1]. *Cuprorhodanid.* 1. Mit Pyridin, S. 1080. — 2. Mit Chinolin, S. 1081. — 3. Mit Xanthogenamid, S. 1081. — 4. Mit Thioharnstoff, S. 1081. — Q[2]. *Cuprirhodanid.* 1. Mit Aethylendiamin, S. 1081. — 2. Mit Pyridin, S. 1082. — 3. Mit Chinolin, S. 1082.

Q[1]. Von Cuprorhodanid. 1. *Mit Pyridin.* a) $CuSCN,C_5H_5N$. — Man übergießt frisch bereitetes, nicht zu feuchtes CuSCN mit Pyridin und trocknet zwischen Fließpapier. Bei der Einw. erwärmt sich die Mischung bedeutend, ohne daß Farbenänderung oder Lsg. des CuSCN erfolgt. — Schwachgrünes, beständiges Pulver. Beim Kochen mit Pyridin tritt unter starker Grünfärbung Zers. ein. Das Filtrat liefert die Verb. $Cu(SCN)_2,4C_5H_5N$; wenn man vor dem Erkalten SO_2 einleitet, aber $2CuSCN,3C_5H_5N$. LITTERSCHEID (*Arch. Pharm.* **240**, (1902) 76).

		LITTERSCHEID.
Cu	31.68	31.57
SCN	28.94	28.61
C_5H_5N	39.38	39.59
$CuSCN,C_5H_5N$	100.00	99.77

b) $2CuSCN,3C_5H_5N$. — Man kocht 1 T. $Cu(SCN)_2$ mit 10 T. Pyridin, leitet in die Lsg. SO_2 ein, läßt stehen und preßt die Kristalle schnell zwischen Fließpapier ab. Die anfänglich farblose Lsg. färbt sich beim Stehen grünlich. Farblose durchsichtige Tafeln. Sehr unbeständig; schon beim Trocknen zwischen Fließpapier entweicht Pyridin; schließlich bleibt die Verb. a) zurück. LITTERSCHEID.

		LITTERSCHEID.
Cu	26.47	25.94
SCN	24.18	24.49
C_5H_5N	49.35	49.60
$2CuSCN,3C_5H_5N$	100.00	100.03

c) $CuSCN,2C_5H_5N$. — CuSCN ist ll. in sd. Pyridin. Man läßt die dunkelbraune Lsg. bei Luftabschluß erkalten. — Gelbe dünnprismatische

oder dunklere derbe Kristalle. Wird an der Luft bald unter starkem Pyridinverlust grau und undurchsichtig. GROSSMANN (*Ber.* **37**, (1904) 561).

	Berechnet.	GROSSMANN. Gefunden.
Cu	22.73	22.84
S	11.46	10.83

2. *Mit Chinolin.* a) $CuSCN,C_9H_7N$. — Man erwärmt $CuSCN,2C_9H_7N$ auf 100° (Gewichtsverlust gef. 34.01, ber. 33.98%) oder kocht es mit abs. A. — Citronengelb. LITTERSCHEID (*Arch. Pharm.* **240**, (1902) 387).

b) $CuSCN,2C_9H_7N$. — Verreibt man trocknes CuSCN mit Chinolin, so wird es goldgelb unter geringer Wärmeentwicklung. — 1. Man kocht trocknes CuSCN mit der zehnfachen Menge Chinolin, filtriert heiß, läßt erkalten und trocknet die Kristalle zwischen Thontellern bei gewöhnlicher Temp. — 2. Man verfährt ebenso mit trocknem fein zerriebenem $2CuSCN,Cu(SCN)_2$. — Goldgelbe, glänzende, an der Luft sich kaum verändernde Kristalle. Verliert bei 100° die Hälfte des Chinolins, so daß sie wie Kristallwasser gebunden ist. Längeres Erhitzen auf 120° bis 130° führt in CuSCN über. LITTERSCHEID.

c) *Mit Isochinolin.* — Man reibt trocknes CuSCN mit überschüssigem Isochinolin, das mit 1/2 Vol. abs. A. vermischt ist, an. Geringe Wärmeentwicklung. — Verhält sich beim Erhitzen und beim Behandeln mit abs. A. wie b). LITTERSCHEID.

	Berechnet.	LITTERSCHEID. Gefunden. b)		c)
Cu	16.74	16.82		16.61
SCN	15.29	15.28	15.66	15.23

3. *Mit Xanthogenamid.* a) $10CuSCN,CSNH_2OC_2H_5$. — KSCN gibt in alkoh. $CuXd_2Cl$ einen weißen kristallinischen Nd. Ueber 200° zers., ohne vorher zu schmelzen. DEBUS.

	Berechnet.		DEBUS. Gefunden.
10Cu	634	48.07	48.26
13C	156	11.82	11.63
7H	7	0.53	0.76

b) $3CuSCN,2CSNH_2OC_2H_5$. — KSCN fällt aus w. konz. alkoh. Lsg. von $CuXd_3Cl$ kleine weiße Tafeln. Unl. in W. und Alkohol. DEBUS.

	Berechnet.		DEBUS. Gefunden.
3Cu	190.2	33.12	34.24
9C	108	18.80	18.91
14H	14	2.43	2.41

c) $CuSCN,CSNH_2OC_2H_5$. — Man läßt die Verb. b) einige Tage mit ihrer Mutterlauge in Berührung. Die Kristalle werden größer und etwas gelblich. DEBUS.

	Berechnet.		DEBUS. Gefunden.
Cu	63.4	28.00	27.02
4C	48	21.20	22.22
7H	7	3.09	3.45

Q². Von Cuprirhodanid. 1. *Mit Aethylendiamin.* a) $Cu(SCN)_2,C_2H_4(NH_2)_2$. — Man setzt die $CuSO_4$- oder $CuBr_2$-Verb. (S. 1046 u. 1069) mit 2 Mol. KSCN in der Kälte um, saugt die Kristalle ab und kristallisiert aus viel W. um. In der Wärme entsteht teilweise CuSCN. — Hellblaue feine Nadeln. Schmp. 146°. Wl. in W. hellblau, in A. grünblau. Rkk. wie bei den Verbb. b) und c). Nur gibt $K_4Fe(CN)_6$ einen braunroten, $K_3Fe(CN)_6$ einen dunkelgrünen Nd., beide unl. in der Hitze. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 13).

	Berechnet.	Grossmann u. Schück. Gefunden.
Cu	26.51	26.72
S	26.60	26.51
$C_2H_4(NH_2)_2$	25.02	25.26

b) $Cu(SCN)_2,2C_2H_4(NH_2)_2,2H_2O$. — Man setzt 2 Mol. KSCN zur $CuBr_2$-Verb. (S. 1069) in alkoh. Lsg., dampft zur Kristallhaut ein, trennt von KBr durch h. A. und konz. die Lsg. etwas. — Dunkelblaue Nadeln. Schmp. etwa 83°. Ll. in W. tiefviolett. Wss. KOH und NH_3 fällen nicht. J in KJ-Lsg. gibt einen h. l. dunkelgrünen Nd. KCN reduziert unter Entfärbung und Entw. von C_2N_2. $FeCl_3$ gibt sofort Rhodanreaktion. Heißes $K_4Fe(CN)_6$ trübt grün, $K_3Fe(CN)_6$ gibt grüne Färbung. $AgNO_3$ fällt hellrosa, h. schmutzigbraun. $HgCl_2$ gibt einen gelben beim Erhitzen kristallinisch werdenden Nd. Grossmann u. Schück.

	Berechnet.	Grossmann u. Schück. Gefunden.
Cu	18.93	18.84
S	19.01	19.31
$C_2H_4(NH_2)_2$	35.76	35.81

c) $Cu(SCN)_2,3C_2H_4(NH_2)_2,5H_2O$. — Man setzt 2 Mol. KSCN zur konz. Lsg. der $CuBr_2$-Verb. (S. 1069), engt ein, trennt mechanisch von KBr und kristallisiert aus wenig W. um. — Tiefblaue, große Platten. Schmp. 138°. Beständig. Ll. in W. Wss. KOH, NH_3, Na_2HPO_4, Na_2CO_3 und KJ fällen nicht. H_2S fällt CuS. J in KJ fällt schwarz, h. unl.; h. $K_4Fe(CN)_6$ rotbraun, $HgCl_2$ weiß, h. unl.; Wss. Br und KCN entfärben, ersteres gibt nach einiger Zeit eine grüne Trübung. Oxalsäure macht hellblau und fällt nach einiger Zeit. Grossmann u. Schück.

	Berechnet.	Grossmann u. Schück. Gefunden.
Cu	14.13	13.84
S	14.20	13.88
$C_2H_4(NH_2)_2$	40.01	40.10

2. *Mit Pyridin.* a) $Cu(SCN)_2,2C_5H_5N$. — $Cu(SCN)_2,4C_5H_5N$ wird mit W. erwärmt oder über H_2SO_4 oder an der Luft längere Zeit aufbewahrt. Bei fünftägigem Aufbewahren über H_2SO_4 gingen 31.44 % Pyridin fort; berechnet für 2 Mol. 31.88 %. — Hellgrün. Litterscheid (*Arch. Pharm.* **240**, (1902) 75).

b) $Cu(SCN)_2,4C_5H_5N$. — 1. Man löst frisch gefälltes $Cu(SCN)_2$ in sd. Pyridin und läßt erkalten. Litterscheid. — 2. Man kocht $CuSCN,C_5H_5N$ mit Pyridin und läßt erkalten. Litterscheid. — 3. Aus der dunkeloliven-grünen Lsg. von $Cu(SCN)_2,2NH_3$ in Pyridin scheiden sich allmählich Kristalle ab, die schnell zwischen Fließpapier getrocknet werden müssen. D. W. Horn (*Am. Chem. J.* **39**, (1908) 209). — Dunkelgrüne (smaragdgrüne, Horn) stark glänzende Nadeln. Verliert an der Luft allmählich — schnell, Horn — Pyridin. In einer Pyridinatmosphäre unverändert haltbar. Litterscheid.

		Litterscheid. nach 1)
Cu	12.82	12.91
SCN	23.43	23.67
C_5H_5N	63.75	63.36
$Cu(SCN)_2,4C_5H_5N$	100.00	99.94

Horn findet in dem nach 3) dargestellten Präparat 12.66 bzw. 12.65 % Cu.

3. *Mit Chinolin.* — Eine Verb. $Cu(SCN)_2,4C_9H_7N$ konnte nicht erhalten werden. Litterscheid. — $Cu(SCN)_2,2C_9H_7N$. α) *Normales.* — Man reibt fein gepulvertes trocknes $Cu(SCN)_2$ mit überschüssigem Chinolin zu einem Brei an, wobei die anfänglich schwarz gefärbte Mischung unter schwacher Wärmeentwicklung dunkelgrün und krümelig (B. von Mikrokristallen?) wird, streicht auf Thonteller und trocknet bei gewöhnlicher Temp. — Dunkelgrün. Litterscheid.

β) *Mit Isochinolin.* — Man reibt wie vor mit Isochinolin, das in 1/2 Vol. abs. A. gelöst ist, an. — Hellergrün als α). LITTERSCHEID.

	Berechnet.	LITTERSCHEID. Gefunden. α)	β)
Cu	14.49	14.47	14.53
SCN	26.47	26.68	26.22

Kupfer und Kalium.

I. Kupferkalium. — Durch Glühen von Weinstein mit Cu erhält man nach SERULLAS kein Kupferkalium. Nach KARSTEN nimmt Cu hierbei höchstens 0.13 % K auf und wird dadurch in der Hitze etwas weniger duktil.

II. Kalium, Kupfer und Sauerstoff. A. *Sog. Cuprooxydkalium.* — 1. Schmilzt man KOH in einem Kupfertiegel bei abgehaltener Luft, so entsteht eine rote M., aus der W. das meiste Cu_2O als ziegelrotes Pulver abscheidet; doch geht ein wenig in die KOH-Lsg. über. — 2. Beim Kochen von Cu_2O oder CuOH mit überschüssigem wss. KOH löst sich ein wenig. Die farblose Fl. bräunt sich mit H_2S und setzt Cu_2S ab. CHODNEW (*J. prakt. Chem.* **28**, (1843) 217).

B. *Sog. Cuprioxydkalium.* — a) KOH schm. mit CuO zu einer grünen durchsichtigen Fl. zusammen. W. entzieht der M. KOH und läßt CuO ungelöst. BERZELIUS. 1 T. CuO löst sich bei anfangender Rotglut völlig in 4 bis 6 T. KOH. Beim Behandeln der erkalteten M. mit W. entwickelt sich O, weil K_2O_4 entstanden war; es bleiben Flocken und Kristalle von KOH-freiem CuO ungelöst. Die Kristalle sind schon vor der Einw. des W. zu erkennen; sie haben sich beim Erstarren aus ihrer Lsg. in K_2O_4 (oder vielmehr aus ihrer Lsg. in KOH, BERZELIUS) ausgeschieden; die Flocken sind derjenige Teil des CuO, der auch beim Erstarren mit KOH verbunden blieb. Bei Anwendung von kalkhaltendem KOH erhält man kaum Spuren von Kristallen. Bei längerem Glühen von CuO mit KOH werden kleinere rote Kristalle von Cu_2O gebildet. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **51**, (1832) 122; *Schw.* **66**, (1832) 401). — Man erhält Cuprioxydkalium beim Schmelzen von KOH im Kupfertiegel, oder von KOH mit Cu_2O im Silbertiegel, wenn Luft hinzutritt. Die Verb. ist dunkelblau, auf der Oberfläche etwas grün. Je länger man schm., desto mehr CuO löst sich, bis auf 1 T. CuO 173 bis 200 T. KOH kommen. Beim Behandeln der M. mit W. löst sich etwas CuO mit bläulicher Färbung. CHODNEW. — Wird CuO mit einem großen Ueberschuß von KOH geschmolzen, so löst sich die Schmelze völlig in wenig k. Wasser. LÖW (*Z. anal. Chem.* 9, (1870) 463).

b) Konz. überschüssiges wss. KOH, welches man mit $Cu(OH)_2$ oder einem Cuprisalze zusammenbringt, nimmt etwas CuO auf, das sich bei längerem Erhitzen der blauen Lsg. als schwarzes CuO, bei Zusatz von W. als blaues $Cu(OH)_2$ abscheidet. ROUELLE. PROUST (*Gehl.* **6**, (1805) 551). Man erhält die blaue Lsg. durch Behandeln der geschmolzenen Verb. a) mit W. und beim Eintropfen einer verd. Cuprisalz-Lsg. in stark überschüssiges k. wss. KOH, welches den anfangs gebildeten Nd. wieder löst. Sind die Fll. heiß, so scheidet sich braunes Cuprioxyd ab. Hierbei kommen auf 1 T. gelöstes CuO 385 T. KOH. Die einmal erhaltene Lsg. wird weder durch Kochen, noch durch W. getrübt (gegen PROUST), im Gegenteil wird sie durch Kochen klarer; auch geglühtes CuO löst sich bei längerem Kochen in wss. KOH, um so leichter, je konzentrierter lezteres ist. CHODNEW. — BERZELIUS vermutet Gegenwart organischer Stoffe in dem angewandten KOH. Vgl. a. S. 750 u. 753.

c) Nach einer früheren Angabe von BERZELIUS (*Schw.* **30**, (1820) 16) treibt überschüssiges CuO aus K_2CO_3 beim Glühen 25 % des CO_2 aus, so daß $K_2O,CuO + 3K_2CO_3$ entsteht. W. nimmt hierauf 1 Mol. K_2O und 3 Mol. K_2CO_3 auf und hinterläßt CuO. — Nach FELLENBERG

(*Pogg.* **44**, (1838) 447) entwickelt K_2CO_3 beim Glühen mit CuO kein CO_2. — BERZELIUS (*Berzel. J. B.* **19**, 247) fand dasselbe. Er erklärt die früher von ihm beobachtete Entw. von CO_2 dadurch, daß er damals eine Porzellanretorte anwandte, deren SiO_2 aus dem Karbonat CO_2 austrieb. — Dagegen versichert CHODNEW, daß allerdings CO_2 entwickelt wird, wenn man nur stark genug glüht; auch nach DUMAS u. PIRIA (*J. prakt. Chem.* **27**, (1842) 332) wird aus 4 Mol. K_2CO_3, ganz der früheren Angabe von BERZELIUS entsprechend, 1 Mol. CO_2 ausgetrieben.

C. *Kaliumcuprat.* — Die Existenz ist zweifelhaft. Vgl. Cu_2O_3, S. 786.

III. Kalium, Kupfer und Stickstoff. *Kaliumcuprinitrit.* $3KNO_2,Cu(NO_2)_2$. — Man setzt überschüssiges wss. KNO_2 zu $CuSO_4$-Lsg. und läßt an der Luft verdunsten. Beim Mischen der Lsgg. entwickelt sich, namentlich in der Wärme, etwas Gas und scheidet sich wenig eines pulverförmigen basischen Salzes von nicht konstanter Zus. aus, dessen Menge bei der Verdunstung zunimmt. bis schließlich daneben diese Verb. entsteht. — Schwarze, glänzende, rhombische Nadeln von 2 bis 3 cm Länge und bis 2 mm Dicke, meist zu Bündeln verwachsen; in dünnen Schichten grün durchsichtig. a : b : c = 0.4992 : 1 : 0.8704. Beobachtete Formen: b{010}, c{011}, q{011}, l{012}, i{014}, p{111}, m{110}, Endflächen selten, gut spiegelnd; Domenflächen gestreift. Im Exsikkator beständig. Bei 100° zersetzt. (Gef. 15.6, ber. 15.4% Cu.) FOCK (*Z. Kryst.* **17**, (1889) 189).

IV. Kalium, Kupfer und Schwefel. A. *Kaliumkupfersulfide.* — 5 T. geglühtes $CuSO_4$ liefern beim Erhitzen mit 5 T. K_2SO_4 auf Weißglut im Kohlentiegel 5.6 T. Sulfid. Dieses ist aufgebläht, schwarz, schwach metallglänzend, schmeckt ätzend und nach SO_2 und wittert an der Luft aus. Wasser löst K_2S, während CuS als schwarzes Pulver zurückbleibt. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* 22, (1823) 294). — 1. T. Schwefelleber gibt beim Glühen mit 6 T. Kupferfeile eine schwarze halbgeschmolzene M., aus der W. nur K_2SO_4 auszieht. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 6, (1817) 25). — Ein Kupferkessel, in dem man KOH mit S kocht, wird schnell zerfressen (*Taschenb.* **1781**, 28). — Füllt man von zwei, unten mit Thon verstopften Glasröhren, die beide in eine und dieselbe Fl. tauchen, eine (a) mit wss. KSH, die andere (b) mit $Cu(NO_3)_2$ und läßt in die Röhren die Enden eines Kupferdrahtbogens tauchen, so setzen sich am Cu in (a) feine seidenglänzende Nadeln ab, die sich allmählich in graues metallglänzendes Cu_2S verwandeln. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **41**, (1829) 33). — CuS löst sich in wss. K_2CO_3. BERZELIUS.

a) *Kaliumcuprosulfide.* α) $K_2S,4Cu_2S$. — 1. Man behandelt frisch gefälltes CuS mit konz. k. K_2S-Lsg. Die farblose K_2S-Lsg. wird orangegelb bis -rot und läßt auf Zusatz von W. oder verd. Säuren viel S fallen. In verd. K_2S-Lsg. bleibt CuS mehrere Monate lang unverändert. — 2. Man taucht ein Kupferblech in konz. K_2S-Lsg. Im geschlossenen Gefäß hört die Rk. nach dem Verbrauch des O auf. Es entsteht zuerst CuS und KOH, dann zers. sich CuS mit K_2S in Cu_2S und Kaliumpolysulfid. [Vgl. a. oben.] Bei Ausschluß der Luft bleibt das Cu mehrere Monate lang blank und unverändert. In verd. Lsg. bildet sich bei Luftzutritt CuS in kleinen kristallinischen Schuppen auf dem Cu. — Nach 1) in der Kälte in einigen Stunden vier- oder achtseitige Kristalle, die, wenn sie sehr dünn sind, tiefrot durchscheinen, oder lange, feine, sehr glänzende, grünlich schillernde Nädelchen. Bei Siedetemperatur sofort eine voluminöse verfilzte M. aus sehr feinen, bronzefarbig metallisch aussehenden Nädelchen. Nach 2) schöne glänzende Nädelchen. — Analyse fehlt. DITTE (*Compt. rend.* **98**, (1884) 1429; *Ann. Chim. Phys.* [8] **12**, (1907) 266).

β) K_2S,Cu_2S (?). — Erhitzt man 5 T. K_2S mit 1 T. Cu_2S auf 800°, so wird das Gemenge dünnflüssig (bei 600° zähflüssig, bei 500° breiig). Von der erstarrten M. bleiben nach dem Behandeln mit W. feine stahlblaue Nadeln zurück. BODLÄNDER u. IDASZEWSKI (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 176).

b) *Kaliumcuprocuprisulfide.* α) $K_2S.3Cu_2S,2CuS$. — 1. Man schmilzt ein inniges Gemenge von 1 T. Kupferpulver, 6 T. K_2CO_3 und 6 T. S bei Rotglut zusammen, hält die M. einige Minuten in ruhigem Fluß und zieht die gelbrote Schmelze mit W. aus. Es geht etwas Kupfer in Lsg., das sich jedoch bald als dichtes schwarzblaues Pulver abscheidet. SCHNEIDER (*Pogg.* **138**. 311; *J. B.* **1869**, 199). — 2. CuO wird mit KSCN erhitzt, so daß die M. $^1/_2$ Stunde auf Rotglut bleibt. Anfangs entsteht Cu_2S. Der wss. Auszug der Schmelze enthält KCN.

MILBAUER (*Z. anorg. Chem.* 42, (1904) 440). — Stahlblaue, lebhaft glänzende, luftbeständige, scharf quadratische Blättchen. SCHNEIDER. Schwarze, stark metallglänzende, mkr. Kristalle. MILBAUER. Gibt beim Erhitzen S ab und hinterläßt ein graues Gemenge von K_2S und Cu_2S. Nahezu $^1/_6$ des S gehen beim Erhitzen in H unter Schmelzen und Auftreten von H_2S fort. Der erstarrte Rückstand ist grau, kristallinisch, zerreiblich und entwickelt schon mit stark verd. HCl H_2S unter Hinterlassung von Cu_2S. Wird von stark verd. HCl nicht, von konz. beim Erwärmen unter Entw. von H_2S zersetzt. Beim Uebergießen mit verd. wss. $AgNO_3$ färben sich die Kristalle sofort silberweiß, behalten aber Form und Glanz bei. Zur vollständigen Zers. sind 18 Mol. $AgNO_3$ nötig. Der kupferfreie Rückstand verliert beim Glühen 8.8 % S (ber. für $6Ag_2S + 6Ag = 8.98$). SCHNEIDER.

	Berechnet von MILBAUER.	SCHNEIDER. Mittel.	MILBAUER.
K	10.05	10.16	10.27
Cu	65.27	65.76	65.11
S	24.68	24.90	24.71
$K_2S,3Cu_2S,2CuS$	100.00	100.82	100.09

β) $K_2S,2Cu_2S,CuS$ (?). — Man schmilzt 1 T. K_2S mit 1 T. Cu_2S (vgl. a, *β*)). — Dunkle, grünlich schillernde Tafeln. BODLÄNDER u. IDASZEWSKI (*a. a. O.*, 182).

		BODLÄNDER u. IDASZEWSKI.	
K	14.93		
Cu	60.62	61.13	62.07
S	24.45	23.64	24.87
$K_2S,2Cu_2S,CuS$	100.00		

Es ist schwer, die Kristalle völlig rein zu erhalten. Wäscht und trocknet man die Kristalle, so werden 64.45 bzw. 64.94 % Cu und 24.54 % S gefunden. BODLÄNDER u. IDASZEWSKI.

c) *Kaliumcuprotetrasulfid.* $KCuS_4$. — Zus. erst von BILTZ u. HERMS angegeben. — 1. Beim Entschwefeln von K_2S_5 durch Cu oder beim Zusammenbringen von CuS, CuO oder anderen Cu-Verbb. mit K_2S_5 entstehen rote Kristalle. HEUMANN (*Ann.* 173, (1874) 32). — 2. Man versetzt die k. bereitete Lsg. von 2 g frischem NH_4CuS_4 (S. 861) in 6 ccm 2-n. NaOH-Lsg. (1 Mol.) mit einer Lsg. von 3.5 ccm 6-n. KOH-Lsg. (2 Mol.) in 30 ccm A., saugt eine braunrote Trübung sofort ab, verrührt das Filtrat unter Eiskühlung mit dem zwei- bis dreifachen Vol. A., wäscht mit A. unter Dekantieren und trocknet nach dem Absaugen in der Luftleere über H_2SO_4. Ausbeute 1.5 g; ber. 2.2 g. Bei Anwendung von mehr KOH erhält man Gemenge mit $K_3Cu_2O_2S_9$ (S. 1092). BILTZ u. HERMS (*Ber.* **40**, (1907) 977). — 3. Durch Verreiben von fein verteiltem CuO mit K_2S_5-Lsg. Man sättigt die eine Hälfte einer Lsg. von 35 g 80 %ig. KOH in 100 ccm W. mit H_2S, vereinigt mit der anderen, erwärmt mit 32 g S schwach bis zur Lösung, verreibt 50 ccm mit 3 g $Cu(OH)_2$, welches im Dampftrockenschranke erhitzt worden ist, filtriert, setzt zum Filtrat A. unter Eiskühlung und reinigt nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator durch Ausziehen der helleren Beimengungen mit k. W. Trocknes CuS löst sich in K_2S_5-Lsg. nicht. Man kann auch durch A. gereinigtes K_2S_5 verwenden. BILTZ u. HERMS. — 4. Man hängt größere Krusten von Kupferhammerschlag auf einem Drahtnetz in einer mit S in der Kochhitze gesättigten Kaliumsulfid-Lsg. auf, wäscht, nachdem sich in 24 Stunden auf den Krusten die Kristalle gebildet haben, mit A. oder Petroläther und trocknet über H_2SO_4. Vor den Kristallen sind Schlieren sichtbar, die zu Boden sinken. Auch CuO, Cu_2O und Cu_2S wirken ähnlich auf Kaliumpolysulfid. PRIWOZNIK (*Ann.* 171, (1874) 114). — 5. Aus Cu_2O und reinem K_2S_5. Zur Darst. des letzteren schmilzt man K_2CO_3 mit S, zieht mit abs. A. aus und dampft das Filtrat unter Luftabschluß ein. Man schüttelt 20 ccm der frisch bereiteten K_2S_5-Lsg. mit 1.5 g Cu_2O unter Eiskühlung, filtriert und versetzt reichlich mit A. BILTZ u. HERMS. — 6. Aus Cu_2O, K_2S_5- und $K_2S_2O_3$-Lsg. BILTZ u. HERMS. — 7. Trägt man 3 g Cu_2O in 50 ccm Na_2S_5-Lsg. (aus 5-n.NaOH dargestellt) unter Eiskühlung ein und versetzt das braune Filtrat mit der Lsg. von 5 g KOH in 20 ccm W., so fällt auf Zusatz von A. eine ziemlich unreines Salz. — Dunkelrote, in der Durchsicht

hellrote mkr. kleine Prismen, die häufig zu Sternen oder eigenartigen Doppelfächern oder -bäumchen vereinigt sind. BILTZ u. HERMS. Granatrote, glänzende, in trocknem Zustande längere Zeit beständige Nadeln. PRIWOZNIK. Wl. in k. W., besser bei gelindem Erwärmen; wird durch heißeres W. zers. Ueber die Eigenschaften vgl. a. $HCuS_4$ (S. 823). BILTZ u. HERMS. W., noch schneller wss. NH_3 und $(NH_4)_2S$ zers. unter Abscheidung von CuS. PRIWOZNIK.

		BILTZ u. HERMS.				
		nach 2)		nach 3)	nach 5)	nach 6)
K	17.0	17.1	17.2	16.7		
Cu	27.5	27.0	27.1	27.1	26.4	24.0
S	55.5	55.4	56.7	56.5	54.8	
$KCuS_4$	100.0	99.5	101.0	100.3		

d) „*Schwarzes Kaliumcupripolysulfid*". $K_2Cu_3S_{10}$ *bzw.* $2KCuS_4,CuS_2$. — Aus NH_4CuS_4 und KOH bei der Fällung mit wenig A. Man versetzt die filtrierte Lsg. von 2 g NH_4CuS_4 in 6 ccm 2-n. NaOH unter Eiskühlung mit 3.5 ccm 6-n. KOH, schüttelt, bis sich die rote Ausscheidung wieder gelöst hat, spritzt unter Eiskühlung in kleinen Portionen vorsichtig etwas A. ein, wobei die B. eines bleibenden roten Nd. zu vermeiden ist, läßt unter weiterem Zusatz von etwas A. stehen, schlämmt und wäscht mit Alkohol. Ausbeute 1.4 g. — Schwarze, glitzernde, mkr. Prismen. Swl. in A., ll. in W. (1 g in weniger als 5 ccm W.). Die wss. Lsg. zers. sich bei Zimmertemperatur schnell. Sie gibt mit Alkalimetallhydroxyden braunrote Ndd., mit K_2S einen schmutzigbraunen Nd., mit K_2S_4 bei Ggw. von A. reines $KCuS_4$; das Salz ist also nicht $K_2Cu_3S_9$. Das trockne Salz wird durch verd. Säuren schnell, durch konz. langsam zersetzt. BILTZ u. HERMS (*a. a. O.*, 983).

		BILTZ u. HERMS.					
		1.	2.		3.		
K	13.3	13.5	12.5	12.7	12.4		12.7
Cu	32.3	33.2	30.9	31.3	31.6	32.2	32.3
S	54.4		51.0		51.1	52.0	53.6
$K_2Cu_3S_{10}$	100.0		94.4		95.1		98.6

Trotz der Schwankungen in den einzelnen Bestimmungen und des Defizits von mehreren Proz. in der Summe (O-haltige Beimengungen) ist das At.-Verhältnis stets dasselbe. BILTZ u. HERMS.

B. *Kaliumkupfersulfite.* a) *Kaliumcuprosulfit.* — Scheidet sich als gelber Nd. ab, nach CHEVREUL (*Ann. Chim.* 83, (1812) 414) aus dem nicht zu verd. Gemisch von $Cu(NO_3)_2$ und K_2SO_3, nach GRAHAM (*Otto's Lehrb. d. Chem.* 3. Aufl., *Braunschweig* 3, (1860) 244) und BERZELIUS (*Lehrb.* 3, 801) als $2K_2SO_3,CuSO_3$ aus dem Gemisch von $CuSO_4$ und $KHSO_3$. Dieses letztere Salz ist nach SVENSSON (*Svafvelsyrl. Salter*, *Lund* 1870, 5) ein Gemisch von a, β) und Cuprocuprisulfit. Auch weiße glänzende Blätter, welche sich bei der Darst. von $K_2SO_3,3Cu_2SO_3,3CuSO_3$ (b, α) vor diesem Salz bilden, ROGOJSKI. Kristallkrusten, die VOHL (*J. prakt. Chem.* 95, (1865) 219) durch Einleiten von SO_2 in ein Gemisch von Cuprisalzen mit überschüssigem KOH oder K_2CO_3 bis zur Entfärbung erhielt, sind Kaliumcuprosulfit, und zwar nach VOHL K_2SO_3,Cu_2SO_3. Unter ähnlichen Umständen erhielt SVENSSON Salz γ).

α) $K_2SO_3,Cu_2SO_3,2H_2O$. — 1. Man kocht $Cu_2SO_3,CuSO_3,2H_2O$ mit konz. $KHSO_3$-Lsg. und wäscht mit W., A. und Aether. ÉTARD (*Compt. rend.* 95, (1882) 138). — 2. Man übersättigt unter starker Eiskühlung ein Gemisch von konz. $CuSO_4$-Lsg. und überschüssiger K_2CO_3-Lsg. mit SO_2. Ist der Ueberschuß von K_2CO_3 zu gering, so färbt etwas beigemengtes Cuprocuprisulfit schwach rötlich. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* 25, (1890) 96). — 3. Man läßt auf 1 Mol. $CuSO_4$ 10 oder mehr Mol. $KHSO_3$ wirken. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. — Weißgelber Kristallbrei. Luftbeständig. Löslich in W., dabei schnell unter B. von $Cu_2SO_3,CuSO_3$ zersetzt. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.

		ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.		
	Berechnet.	Gefunden nach 2)		
K	21.38	22.24	22.25	
Cu	34.76	35.08	35.44	
S	17.54	17.70	17.58	17.38

β) $K_2SO_3,4KHSO_3,Cu_2SO_3,5H_2O$. — Man behandelt überschüssiges, frisch gefälltes $CuCO_3$ mit einer mit SO_2 gesättigten Lsg. von $KHSO_3$. $CuCO_3$ löst sich zum Teil und verwandelt sich zum Teil ohne sich zu lösen allmählich in Kristalle. Während diese sich absetzen, ist die Lsg. durch Eis zu kühlen, da sich sonst gleichzeitig $Cu_2SO_3,CuSO_3,2H_2O$ (S. 825) bildet. — Sternförmig gruppierte, gelbe Nadeln, die sich mit W. zers., daher durch Pressen von der Mutterlauge zu befreien. SVENSSON.

γ) $K_2SO_3,6KHSO_3,Cu_2SO_3$. — 1. Wie β), aber mit überschüssigem $KHSO_3$. — 2. Man versetzt eine wss. Lsg. von K_2CO_3 mit $CuCO_3$ und sättigt mit SO_2 unter Abkühlung mit Eis. — Große stark glänzende Kristalle, durch W. zersetzbar. SVENSSON.

β)	Berechnet von JÖRGENSEN.		SVENSSON. Mittel.
$3K_2O$	282	30.22	29.58
Cu_2O	143	15.26	14.42
$6SO_2$	384	41.05	42.22
$7H_2O$	126	13.47	
$K_2SO_3,4KHSO_3,Cu_2SO_3,5H_2O$	935	100.00	

γ)	Berechnet von JÖRGENSEN.		SVENSSON. Mittel.
$4K_2O$	376	34.71	34.04
Cu_2O	143	13.15	12.87
$8SO_2$	512	47.16	48.49
$3H_2O$	54	4.98	5.39
$K_2SO_3,6KHSO_3,Cu_2SO_3$	1085	100.00	100.79

Die Salze β) und γ) konnten nicht erhalten werden; es entstand rotes $Cu_2SO_3,CuSO_3,2H_2O$. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.

δ) $8K_2SO_3,Cu_2SO_3,16H_2O$? — Man digeriert den gelbbraunen Nd., der sich aus den Lsgg. von Cuprisalz und K_2SO_3 bildet, noch feucht mit einer konz. Lsg. von K_2SO_3. Bei hinreichendem K_2SO_3 kann die farblose Lsg. unzersetzt (?) gekocht werden. A. scheidet daraus ein Oel aus, das in der Luftleere neben H_2SO_4 undeutliche Kristalle absetzt. Diese sind frisch farblos, l. in W. unter Abscheidung einiger grünen Flocken. An der Luft überziehen sie sich mit grünem $CuSO_4$. Mehrere Monate verschlossen aufbewahrt, färben sie sich schwarz. Sie enthielten 8.18 % Cu_2O, 42.22 % K_2O (ber. 8.13 und 42.75). RAMMELSBERG (*Pogg.* 57, (1842) 391). — Ist ein Gemisch. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. — SVENSSON erhielt durch Behandeln von $Cu_2SO_3,CuSO_3$ mit K_2SO_3 eine rote oder rotgelbe Lsg., die sich ohne Zers. kochen ließ. In der Hitze konzentriert, lieferte sie aber nur Kristalle von $K_2S_2O_3$, während eine grüne kupferreiche M. sich absetzte.

b) *Kaliumcuprocuprisulfit.* α) $K_2SO_3,3Cu_2SO_3,3CuSO_3$. — Man kocht wss. $CuSO_4$ einige Zeit mit K_2SO_3. — Dem Cuprocuprisulfit im kristallinischen Aussehen und in Farbe ähnlich. Gibt beim Erhitzen kein W. ab. ROGOJSKI (*Compt. chim.* **1851**, 156; *J. B.* **1851**, 367; *J. prakt. Chem.* **53**, (1851) 403).

β) $K_2SO_3,2Cu_2SO_3,CuSO_3,5H_2O$. — Man vermischt konz. mit SO_2 gesättigte Lsgg. von K_2SO_3 und $Cu(NO_3)_2$. Das günstigste Verhältnis ist 1 At. Cu auf 2 bis 2½ At. K. Aus verdünnteren Lsgg. scheidet sich ein Gemisch ab. — Grüne, doppelbrechende, prismatische Tafeln; doch sind die Ecken nicht abgestumpft, wie bei dem entsprechenden Ammoniumsalz (S. 875). PÉAN DE SAINT-GILLES (*Ann. Chim. Phys.* [3] **42**, (1854) 31).

α)	Berechnet von JÖRGENSEN.		ROGOJSKI. Mittel.
2K	78	11.41	10.6
9Cu	571.5	41.79	42.1
8S	256	18.72	18.7
24O	384	28.08	
$K_2SO_3,3Cu_2SO_3,3CuSO_3$	1367.5	100.00	

β)	Berechnet von JÖRGENSEN.		PÉAN DE ST.-GILLES. Mittel.
K_2O	94	11.67	11.70
5Cu	317.5	39.41	39.05
$4SO_2$	256	31.79	31.73
3O	48	5.96	
$5H_2O$	90	11.17	
$K_2SO_3.2Cu_2SO_3,CuSO_3,5H_2O$	805.5	100.00	

γ) $K_2SO_3,Cu_2SO_3,4CuSO_3,16H_2O$. — Man vermischt konz. Lsgg. von 1 Mol. $CuSO_4$ und 4.6 oder 8 Mol. $KHSO_3$. — Gelb, schön kristallinisch. Sehr luftbeständig. W. zers. zu rotem Cuprocuprisulfit. Beim Stehen in der Mutterlauge bilden sich sehr große weiße Kristalle, die von einer starken Beimengung von $Cu_2SO_3,CuSO_3$ nicht zu trennen sind und schließlich ganz darin übergehen. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.

	Berechnet.	Rosenheim u. Steinhäuser. Gefunden.	
K	6.36	6.28	6.20
Cu	31.02	32.18	32.17
S	15.66	15.75	15.45

C. *Kaliumkupfersulfate.* a) *Basisches.* $K_2SO_4,Cu(OH)_2,3CuSO_4,3H_2O$. — Scheidet sich beim Erhitzen der Lsg. von b) auf 60° bis 100° als hellgrünes, undeutlich kristallinisches Pulver ab, das sich nicht wieder löst. Die davon abgegossene Lsg. liefert dann zuerst b), zuletzt $KHSO_4$. Das abgeschiedene Salz a) ist mit wenig k. W. zu waschen und zwischen Papier zu trocknen. Brunner (*Pogg.* **15**, (1829) 476; **32**, (1834) 221). Graham. — Hinterläßt nach Brunner bei wiederholtem Auskochen mit W. ein Gemenge von verschiedenen basischen Cuprisulfaten; nach Persoz $3CuO,SO_3,2H_2O$; nach Reindel $7CuO,2SO_3,7H_2O$. Vgl. S. 837 u. 835, ζ^2) und ε^4).

	Berechnet von Jörgensen.		Brunner.	
K_2O	94	11.69	12.13	11.83
4CuO	318	39.56	39.23	38.87
$4SO_3$	320	39.80	39.70	40.27
$4H_2O$	72	8.95		
$K_2O,4CuO,4SO_3,4H_2O$	804	100.00		

Gerhardt (*J. Pharm.* [3] **12**, 57) nimmt 1 Mol. H_2O weniger an.

b) *Normales.* $K_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$. — Als *Cyanochroit* Eruptionsprodukt des Vesuvs. Scacchi (*Spettatore di Vesuvio e dei Campi Flegri*, 1887). — Bildet sich schwerer als die entsprechenden Doppelsalze des Cu mit Rb und Cs. Tutton (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 397). — 1. Man löst CuO oder $CuCO_3$ in wss. $KHSO_4$ oder mischt die lauwarmen Lsgg. von K_2SO_4 und $CuSO_4$ und läßt kristallisieren. Graham (*Phil. Mag.* [3] **4**, (1834) 418). Böttger (*Pogg.* **50**, (1840) 43). Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3] **16**, (1846) 251). Bei langsamer Verdunstung der Lsgg. äquimolekularer Mengen K_2SO_4 und $CuSO_4$ werden ziemlich schwierig kleine klare und durchsichtige Kristalle erhalten; die schneller abgeschiedenen sind mehr oder weniger trübe, halbundurchsichtig, mit matten Flächen. Tutton. Setzt man zur gesättigten Lsg. des einen Salzes oder des Doppelsalzes das andere Salz, so fällt festes Doppelsalz aus, bis einer der vier Gleichgewichtszustände erreicht ist. Trevor (*Z. physik. Chem.* **7**, (1891) 468). Vgl. Meyerhoffer (*Z. physik. Chem.* **9**, (1892) 646). — 2. Gemische kalt gesättigter Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$ geben anfangs hellgrüne hauptsächlich Sulfate enthaltende Kristalle. Brügelmann (*Ber.* 15, 1840; *C.-B.* **1882**, 527). — Blaßblaue — hellgrünlichblaue, Tutton — monokline Kristalle von kurzprismatischem Habitus. Häufig mehr oder weniger undurchsichtig. Tutton (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 432). Isomorph mit $(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$. Mitscherlich. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7490 : 1 : 0.5088. β = 104°28′. Tafelige Kristalle nach c{001}; p{110}, q{011}, r{20$\bar{1}$}, b{010}, o{11$\bar{1}$}, n{12$\bar{1}$}. (110):(1$\bar{1}$0) = *71°58′; (110):(001) = *78°20′; (011):(001) = *26°11′; (001):(201) = 63°19′; (20$\bar{1}$):(110) = 52°28′; ($\bar{1}$11):(001) = 44°42′; ($\bar{1}$11):($\bar{1}\bar{1}$1) = 49°54′, vollkommen spaltbar nach r. Tutton. Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 529). Vgl. a. Brooke (*Ann. Phil.* **23**, (1824) 118). — $D._4^{20}$ 2.2239, Tutton; D. 2.224, H. Schröder (*Dichtigkeitsmess., Heidelberg* **1873**, 10); $D.^{18.8}$ 2.186, Favre u. Valson (*Compt. rend.* **75**, 330; *J. B.* **1872**, 76); $D.^{3.9}$ 2.164, Joule u. Playfair; D. 2.137, Kopp, Schiff. — Brechungsindex β) für Na-Licht 1.4864; a. a. O. auch spezifische und molekulare Refraktion und Dispersion. Tutton. — Verliert bei 100° an der Luft 11.27 % H_2O (3 Mol. = 12.23). Graham. In höherer Temp. erhält man das trockne Salz als grüne (fast farblose, Pierre) zerreibliche M., die in der Glühhitze unter Verlust von etwas Säure schmilzt, F. C. Vogel, und beim Erkalten zu einer blauen M. erstarrt, die bald unter Knistern und B. von Rissen zu Schuppen oder Pulver zerfällt. Graham, Böttger, Pierre. — Zwischen 100° und 130° wird ein blaues Pulver erhalten (Modifikation α), welches bei weiterem Erhitzen weiß wird und dann bis 250° unverändert bleibt (Modifikation β), später

wieder blau wird und sich nicht mehr verändert (Modifikation γ), bis wenig unter dem Schmp. Zers. eintritt. Alle drei Modifikationen sind sehr beständig, β) erst zehn Tage nach der Darst. PICKERING (*Chem. N.* 52, (1885) 245; *J. Chem. Soc.* 49, (1886) 1; *J. B.* 1886, 84); PICKERING u. ASTON (*J. Chem. Soc.* 49, (1886) 123). $D.^{20.5}$ des wasserfreien Salzes 2.784, FAVRE u. VALSON; nach dem Schmelzen, Erstarren und Zerkleinern 2.754 bis 2.789, H. SCHRÖDER. Das wasserfreie Salz wird an feuchter Luft wieder blau. — Ll. in W. F. C. VOGEL. 1 l W. löst bei 25° 116.9 g wasserfreies Salz, oder 1 l Lsg. enthält 0.350 g-Mol. LOCKE (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 459). $D.^{20.2}$ der normalen Lsg. 1.0713. FAVRE u. VALSON. Kontraktion des Vol. von Salz und W. beim Lösen des wasserfreien Salzes 18.5 ccm (Wärmewirkung 140156 cal.); Kontraktion während der B. der Kristalle 6.1 ccm (46214 cal.); beim Lösen des wasserhaltigen Salzes 12.4 ccm (93942 cal.). FAVRE u. VALSON. — Molekulare Temperaturerniedrigung der Lsg. + 58. RAOULT (*Compt. rend.* 99, 914; *J. B.* 1884, 119). Lösungswärme bei 18° —13728 cal., des wasserfreien Salzes +9709 cal., PICKERING (*J. Chem. Soc.* 49, (1886) 260); korrigiert bei 15° —11500 cal.; Verbindungswärme für je 1 Mol. H_2O 2330 cal. PICKERING (*J. Chem. Soc.* 51, (1887) 326). Wärmeentwicklung beim Lösen —13708 cal., beim Lösen der einzelnen Salze —8772 cal., für das wasserfreie Salz +8380, so daß also der Kristallbildung +22088 cal. entsprechen, FAVRE u. VALSON; für das wasserhaltige Salz bei 19.3° —13708, bei 8° —14180 cal., FAVRE (*Compt. rend.* 77, 101; *C.-B.* 1873, 652). Lösungswärme von $K_2SO_4,CuSO_4$ +9396, $+H_2O$: +4102, $+2H_2O$: —1210, $+3H_2O$: — 4295 cal. J. THOMSON (*J. prakt. Chem.* [2] 18, (1878) 1). Modifikation α) entwickelt beim Lösen in 800 Mol. W. von 18.25° 9709 cal., β) 6489 cal., frisch bereitet 6159 cal., γ) 8407 cal.; Summe der Lösungswärmen von $CuSO_4$ und K_2SO_4 9318 cal.; molekulare spezifische Wärme von α) 56.025, β) 51.240, γ) 58.735, Wärmeentwicklung beim Kristallisieren der einzelnen Sulfate 54.460. PICKERING (*Chem. N.* 52, (1885) 268); PICKERING u. ASTON. — In der Lsg. ist ein Teil des Cu als komplexes Anion vorhanden. RIEGER (*Z. Elektrochem.* 7, (1901) 863). Besteht als Doppelsalz nicht in — verdünnter, VAN DER WAL (*Dissert., Leiden* 1869) — Lsg. FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* 77, (1873) 907). Läßt man die Lsg. diffundieren, so diffundiert zuerst K_2SO_4 schneller als $CuSO_4$, später, wenn im Dialysator überschüssiges $CuSO_4$ vorhanden ist, ebenso schnell wie dieses. TREVOR. — Für die wss. Lsg. ist die spezifische Leitfähigkeit bei 18° 515×10^{-4} für 0.291 Mol. in 1 l, 378×10^{-4} für 0.191 Mol. in 1 l. RIEGER. Leitfähigkeit nach TRÖTSCH (*Wied. Ann.* 41, (1890) 274, 283):

$D.^{18}$	% Salz	$\frac{1}{10^{-8}}$ bei 18°	Zunahme der Leitfähigkeit in % zwischen 10° u. 20°	20° u. 30°	30° u. 40°	40° u. 50°	50° u. 60°	60° u. 70°	70° u. 80°
	16.7	624			22.0	21.4	20.4	19.6	
1.0607	9.1	378	20.9	21.3	22.9	21.3	21.0	19.4	18.0
1.0039	1	58	21.0	22.8	22.9	22.6	21.7	20.7	19.1

Eine 40%ige Lsg. siedet bei 102.8°. GRIFFITHS (*J. Science* 1824, 90; *Pogg.* 2, (1824) 227). Beim Erhitzen der Lsg. scheidet sich a) ab. BRUNNER. Die Lsg. von 1 Aeq. entwickelt beim Fällen mit $BaCl_2$ 2979 cal. bei 19.30°, 3435 cal. bei 8°. FAVRE.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		F. C. VOGEL.	GRAHAM.	PIERRE.	PERSOZ.	TUTTON.
K_2O	94	21.29	21.42			19.59	
CuO	79.5	18.01	18.00		16.97	16.80	17.76
$2SO_3$	160	36.24	36.08		34.82	35.74	35.67
$6H_2O$	108	24.46	24.50	24.39	27.16	26.54	
$K_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$	441.5	100.00	100.00			98.67	

Pierre (*Ann. Chim. Phys.* [3] **16**, (1846) 251) nimmt 7 Mol. H_2O im Salze an. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* [3] 25, (1849) 275). Die Kristalle geben häufig zu niedrige Werte für SO_3, weil sie mkr. Hohlräume mit Mutterlauge enthalten. Berechnet: 17.91 CuO, 36.28 SO_3. Tutton.

c) *Kaliumcuprisulfat-Ammoniak.* — Versetzt man gesättigte K_2SO_4-Lsg. mit wenig $CuSO_4,5H_2O$ (z. B. 1 T. auf 20 T. K_2SO_4) und fügt NH_3 zu, bis die Lsg. deutlich danach riecht, so erhält man bei freiwilligem Verdunsten blaugrüne Mischkristalle von K_2SO_4 mit dem komplexen $CuSO_4,4NH_3$. Sie sind kristallographisch in ihren geometrischen Eigenschaften dem K_2SO_4 sehr ähnlich. Sie färben sich beim Erhitzen zunächst grasgrün, dann weingelb und behalten diese Färbung auch nach dem Abkühlen bei, ohne ihre physikalische Homogenität einzubüßen. Bei zu starkem Erhitzen dekrepitieren sie, wie reines SO_4, K_2SO_4, heftig. Sommerfeldt (*N. Jahrb. Miner.* **1902**, II, 53).

d) *Ammoniumkaliumcuprisulfat.* $(NH_4)KSO_4,CuSO_4,6H_2O$. — Gef. 45.7 % SO_4, 25.7 H_2O, 41.6 Glühverlust (ber. 45.66, 25.69, 41.35). D. 2.035. Schiff.

D. *Kaliumkupferthiosulfate.* 1. *Kaliumcuprothiosulfate.* a) $K_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3$, $2H_2O$. — Die Lsg. von $K_2S_2O_3$ gibt mit der von $CuSO_4$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ ein grünes Gemisch, aus dem sich das Doppelsalz nach einiger Zeit absetzt. Hierbei entsteht zugleich $K_2S_4O_6$. Rammelsberg (*Pogg.* **56**, (1842) 321). Konz. Lsgg. geben sofort einen Nd. (α); die von 1 Mol. $CuSO_4$ und 2 Mol. $K_2S_2O_3$ in großen Mengen (β). Das käufliche $K_2S_2O_3$ kann teilweise zers. sein; es wird durch Lösen in W. und Fällen mit A. gereinigt. Wohl wegen Anwendung des zers. Produktes erhielten weder Cohen noch Muthmann u. Stützel diese Verb. Rosenheim u. Steinhäuser (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 86). — Gelbes Kristallmehl, Rammelsberg; grünlichgelber mikrokristallinischer Nd., Rosenheim u. Steinhäuser. Bräunt sich bald beim Trocknen an der Luft. Schwärzt sich beim Erhitzen, worauf W. K_2SO_4, frei von K_2S, auszieht. Zerfällt beim Kochen mit W. in CuS, SO_2 und K_2SO_4, mit h. KOH in CuOH und $K_2S_2O_3$. Wl. in Wasser. Rammelsberg. Unl. in W., l. in wss. $Na_2S_2O_3$; die Lsg. in $Na_2S_2O_3$ gibt etwas verunreinigte weiße Nadeln von $2K_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3$. Rosenheim u. Steinhäuser.

	Berechnet von Jörgensen.		Rammelsberg.
K_2O	94	20.21	17.86
Cu_2O	143	30.75	31.40
$2S_2O_2$	192	41.29	42.07
$2H_2O$	36	7.75	8.67
$K_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,2H_2O$	465	100.00	100.00

	Berechnet.	Rosenheim u. Steinhäuser. Gefunden. α)		β)	
K	16.77	16.32	16.61	16.74	16.65
Cu	27.27	28.51	28.81	29.29	29.27
S	27.53	27.33	27.47	27.25	27.41

Da das Salz nicht gereinigt werden konnte, war etwas $Cu(OH)_2$ beigemischt. Rosenheim u. Steinhäuser.

b) $2K_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man setzt 1 T. $CuSO_4,5H_2O$ zu etwas weniger als 4 T. $K_2S_2O_3$ in h. gesättigter wss. Lsg., läßt abkühlen, wäscht mit wenig k. W. unter Saugen, wobei viel Verlust entsteht und trocknet an der Luft. J. B. Cohen (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 39). Man mischt die Lsgg. von 80 g $K_2S_2O_3$ und 20 g $CuSO_4,5H_2O$, verdünnt auf 1 l, läßt 10 Stunden stehen, saugt ab und trocknet auf Thontellern im Exsikkator über H_2SO_4. Die blaue Farbe der $CuSO_4$-Lsg. macht beim Mischen mit wss. $K_2S_2O_3$ sofort einer schwach gelblichen Platz. Muthmann u. Stützel (*Ber.* **31**, (1898) 1733). — 2. Versetzt man die Lsg. von 1 Mol. $CuSO_4$ unter Umrühren allmählich mit der von 4 Mol. $K_2S_2O_3$, so fällt ein Gemisch eines grünen und gelben Salzes. Man läßt länger stehen unter öfterem Umrühren, saugt den dicken weißen Brei ab und trocknet. Rosenheim u. Steinhäuser. — 3. Man läßt

Salz c) längere Zeit in verd. $K_2S_2O_3$-Lsg. stehen. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. — Farblose seidige Nadeln, COHEN, die verfilzt sind und u. Mk. stets geringe Mengen S einschließen, von dem sie durch Umkristallisieren nicht ganz zu befreien sind, ROSENHEIM u. STEINHÄUSER; Nädelchen von gerader Auslöschung und schwacher Doppelbrechung, MUTHMANN u. STÜTZEL. — Bei 100° bis 110° keine Farbenänderung und kein Gewichtsverlust. Bei 120° unter Entw. von SO_2 geschwärzt. COHEN. Ll. in k. W., COHEN; farblos, unter Abscheidung von S, wenn das Salz einige Tage an der Luft aufbewahrt ist. Die wss. Lsg. bleibt durch NaOH klar und farblos oder trübt sich nur schwach, färbt sich mit NH_3 erst nach minutenlangem Schütteln blau, wird durch H_2S tiefbraun gefärbt unter B. von kolloidalem CuS, wird durch $K_4Fe(CN)_6$ rotbraun gefällt. MUTHMANN u. STÜTZEL. — Unl. in wss. $K_2S_2O_3$, COHEN; zwei- bis dreitägige Berührung mit der Mutterlauge bräunt unter B. von CuS. Beim Digerieren des festen Salzes mit konz. NaOH entsteht bald CuO. MUTHMANN u. STÜTZEL. A. führt in Salz c) über, mit dem es in seinen Rkk. übereinstimmt. COHEN.

	Berechnet.	ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.	
K	25.21	24.35	24.25
Cu	20.49	19.32	19.35
S	31.03	32.34	32.71

Die schlecht stimmenden Ergebnisse sind durch Beimengung von S bedingt. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. — Nach 1) wollten MUTHMANN u. STÜTZEL $K_2S_2O_3,CuS_2O_3$ erhalten haben, ROSENHEIM u. STEINHÄUSER bekamen auf dieselbe Weise Cuproverbindung, worauf MUTHMANN (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 81) die ersten Angaben auf einen Analysenfehler zurückführte. Vgl. a. unter a). — COHEN berechnet 20.38 % Cu; gef. 20.65 %, 20.02 %.

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — 1. Man setzt zur Lsg. von $CuSO_4$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ $K_2S_2O_3$-Lsg. (etwa 1 : 2), bis die grüne Farbe in eine blaßgelbe übergeht, läßt stehen, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. COHEN. Vgl. γ). — 2. Man mischt Lsgg. von 10 g $CuSO_4,5H_2O$ und 15 bis 20 g $K_2S_2O_3$, verd. auf 200 ccm und läßt stehen. MUTHMANN u. STÜTZEL. — 3. Man läßt die Lsg. von 1 Mol. $CuSO_4$ und 3 Mol. $K_2S_2O_3$ stehen. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. — 4. Man versetzt die wss. Lsg. von Salz a) mit Alkohol. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. — Tiefgelbe, ROSENHEIM u. STEINHÄUSER, glänzend orangefarbene, COHEN, regelmäßig ausgebildete Prismen, MUTHMANN u. STÜTZEL, sechsseitig hexagonal, mit Grundflächen, zu Gruppen vereinigt. Hält sich mehrere Tage an der Luft; wird in verschlossenen Gefäßen nach mehreren Wochen schwarz, sofort bei 100° bis 110°. Wl. in k. W., COHEN, aus dem das Salz umkristallisiert werden kann, ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. Ll. in w. W., MUTHMANN u. STÜTZEL, unter leichter Zers., wobei sich kein $CuSO_4$ bildet. Bei langem Kochen in der Mutterlauge entsteht ein wenig brauner Nd. HCl zers. unter Entw. von SO_2 und B. von CuS. NaOH fällt CuOH. L. in wss. NH_3, unter Luftzutritt blau. COHEN.

	Berechnet.		COHEN. Gefunden.					MUTHMANN u. STÜTZEL. Gefunden.	ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. Gefunden.			
	1.	2.										
K	23.86	23.81		23.27	23.34			23.75	24.34	23.97		
Cu	19.39	19.40		19.62		19.51	19.67	19.55	20.00	20.05	19.62	
S	29.97	29.31			27.57			29.36	29.25	29.22	29.58	30.06
H_2O		5.49	7.53					5.42				

1. berechnet von ROSENHEIM u. STEINHÄUSER, 2. von MUTHMANN u. STÜTZEL.

γ) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Diese Zus. gibt COHEN für das Salz β) an und berechnet 23.21 K, 18.74 Cu, 28.57 S, 8.03 H_2O. Seine Analysenwerte stimmen besser auf Salz β). ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. Stellt man Salz β) aus etwas verd. Lsgg. dar, so mengt es sich mit Salz δ) derart, daß scheinbar Salz γ) vorliegt. MUTHMANN u. STÜTZEL.

δ) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man kristallisiert Salz β) aus w. W. um. — Körnchen, die aus feinen radial zusammengewachsenen Nadeln bestehen. MUTHMANN u. STÜTZEL.

	Berechnet.	MUTHMANN u. STÜTZEL. Gefunden.
K	22.57	22.60
Cu	18.38	18.39
S	27.79	27.85
H_2O	10.42	10.38

c) $3K_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,3H_2O$. — Fällt aus der gesättigten Lsg. von a) in wss. $K_2S_2O_3$ durch Zusatz von A. als Oel nieder, das bald zu einer weißen M. erstarrt. — Löslich in W. leichter als a). Die Lsg. bleibt beim Kochen unzersetzt. Ueberschüssiges wss. NH_3 gibt eine farblose, sich an der Luft bläuende Fl. HCl entwickelt SO_2, fällt S und CuS; $BaCl_2$ gibt weiße Flocken des Baryumdoppelsalzes, l. in HCl. RAMMELSBERG.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		RAMMELSBERG.
$3K_2O$	282	32.68	31.24
Cu_2O	143	16.57	15.41
$4SO_2$	384	44.49	46.10
$3H_2O$	54	6.26	7.25
$3K_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,3H_2O$	863	100.00	100.00

Ist wahrscheinlich als ein Gemisch anzusehen. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. Wurde nie beobachtet. MUTHMANN u. STÜTZEL.

2. *Kaliumcuprithiosulfat.* $K_2S_2O_3,CuS_2O_3$. — Die Verb. wollten MUTHMANN u. STÜTZEL nach Darst. 1) unter 1, b), α) [vgl. S. 1090] erhalten haben. Sie fanden 21.12 u. 21.28 K, 17.29 u. 17.31 Cu, 35.18 u. 35.12 S und berechneten 21.34 K, 17.37 Cu, 35.02 S.

E. $K_3Cu_2S_9O_2$. — Ist ein einheitliches Mischsalz aus $KCuS_4$ und Kaliumsalzen von Schwefelsauerstoffsäuren, unter denen sich Thioschwefelsäure befindet. — Aus Cu_2O oder Cu_2S und K_2S_5-Lsg. Man trägt allmählich unter Schütteln 3 g Cu_2O oder Cu_2S in 50 ccm Sulfidlauge, die wie bei $KCuS_4$ (S. 1085) beschrieben dargestellt ist, unter Eiskühlung ein und filtriert schnell durch ein Faltenfilter. Die tiefbraune Fl. bleibt stehen. Dabei wird sie, wenn aus Cu_2S erhalten immer, sonst wenn sie verd. ist, in mehreren Stunden mit dem drei- bis vierfachen Vol. A. versetzt. Man saugt ab und wäscht mit A. Ausbeute aus Cu_2S 3 bis 4 g. — Gelbrote Kristalle. Ziemlich ll. in W. mit brauner Farbe, wenn frisch gefällt; nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator erst nach gelindem Anwärmen. Die Lsg. zers. sich bei stärkerem Erwärmen oder längerem Aufbewahren unter Abscheidung von CuS und S; läßt durch CsOH sämtliches Cu als $CsCuS_4$ fallen. Verd. Säuren zers. das trockne Salz bei Zimmertemperatur langsam, auf dem Wasserbade schnell und quantitativ. Konz. HNO_3, H_2SO_4 und HCl wirken nicht wesentlich. Rauchende HNO_3 oxydiert unter Feuererscheinung. BILTZ u. HERMS (*Ber.* 40, (1907) 980).

	Berechnet.	BILTZ u. HERMS. Gefunden. aus Cu_2O		aus Cu_2S	
K	20.8	21.6	21.4	21.7	21.1
Cu	22.5	22.3	22.5	22.3	22.7
S	51.0	50.5	50.3	50.8	50.4

F. *Kaliumcuprotrithionat.* $K_2S_3O_6,Cu_2S_3O_6,H_2O$. — Man mischt konz. Lsgg. von $K_2S_3O_6$ und K_2SO_3, fügt $CuSO_4$ zu, erhitzt und läßt die farblose Lsg. erkalten. — Weiße seidenglänzende feine Nadeln. Färbt sich an der Luft blau. Beim Erhitzen in der Röhre entweicht H_2O und SO_2, destilliert S und hinterbleibt K_2SO_4 und CuS. Wl. in W., unl. in A. Die wss. mit HCl versetzte Lsg. scheidet beim Erhitzen H_2SO_4 aus; $HgNO_3$ gibt einen schwarzen Nd., $HgCl_2$ einen braunen, namentlich beim Erhitzen schwarz werdenden Nd., $AgNO_3$ einen schnell schwarz werdenden Nd. [Analysenzahlen fehlen a. a. O.]. W. SPRING (*Ber.* 6, (1873) 1111).

V. Kalium, Kupfer und Selen. A. *Kaliumcupriselenat.* $K_2SeO_4,CuSeO_4,6H_2O$. — Darst. und Verhalten ähnlich $K_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$. MITSCHERLICH. — Kristallisiert bei gewöhnlicher Temp. aus einer Lsg., welche die berechneten Mengen der Bestandteile enthält, in kleinen körnigen, sehr schlecht ausgebildeten monoklinen Kombinationen. Bessere Kristalle erhält man bei Gegenwart von anderen Salzen. Die gemessenen waren aus einer Lösung von 1 Mol. $CuSeO_4$ und $^1/_2$ Mol. K_2SeO_4 angeschossen. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7489 : 1 : 0.5230; β = 103°19'. Beobachtete Formen: c{001}, p{110}, q{011}, r{20$\bar{1}$}, a{100}, n{120}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 72°10'; (110) : (001) = *79°16'; (011) : (001) = 26°58'; (001) : ($\bar{2}$01) = 63°29'; (011) : (110) = *64°20'. Spaltbar nach r. TOPSÖE. GROTH (*Chem. Kryst.* II, 1908, 547). D. 2.527. Luftbeständig. Schwieriger l. in W. als die analogen Doppelsalze. Beim Erwärmen scheidet die Lsg. ein grünes kristallinisches swl. kaliumhaltiges Salz aus. TOPSÖE (*Selens. Salte, Kopenhagen* **1870**, 50).

B. *Kaliumselenat-Cuprisulfat.* $K_2SeO_4,CuSO_4,6H_2O$. — Man mischt konz. Lsgg. von K_2SeO_4 und $CuSO_4$. Ist letztere Lsg. sauer, so wird ein Salz erhalten, in dem ein Teil des K_2SeO_4 durch K_2SO_4 ersetzt ist. Isomorph mit A) und mit $K_2SO_4,CuSeO_4,6H_2O$. VON GERICHTEN (*Ann.* **168**, (1873) 225).

C. *Kaliumsulfat-Cupriselenat.* $K_2SO_4,CuSeO_4,6H_2O$. — Kristallisiert leicht aus dem Gemisch der Lsgg. von K_2SO_4 und $CuSeO_4$. — Lichtblaue monokline Kombinationen, oft tafelförmig, meist aber mehr säulenförmig mit starker Verlängerung des basischen Pinakoids. Einzelheiten a. a. O. Die Flächen sind bei frisch dargestelltem Salz meist klar spiegelnd, werden aber bald matt. Völlig isomorph mit Salz A). Das SO_3 des K_2SO_4 läßt sich durch SeO_3 verdrängen. VON GERICHTEN.

	Berechnet.	VON GERICHTEN. Gefunden.
SO_3	16.36	16.79
SeO_3	26.05	25.74
H_2O	22.09	22.41

VI. Kalium, Kupfer und Halogene. A. *Kaliumcuprifluorid.* a) $KFl,CuFl_2$. — 1. Man trägt Kupferkarbonat in überschüssigen HFl ein, solange noch Lsg. erfolgt, fügt unter Rühren so viel K_2CO_3 zu, daß die Lsg. noch schwach sauer reagiert, filtriert den fast weißen Nd., wäscht sorgfältig mit verd. A. und trocknet. — 2. Man neutralisiert 1 T. HFl durch basisches Kupferkarbonat (die Lsg. wird nicht klar), 1 T. durch K_2CO_3, gießt zusammen, rührt um und erwärmt. — Fast weißes, erdiges, amorphes Pulver. Swl. in W. Ll. in W. mit blauer Farbe, wenn das Salz noch eine Spur von freiem HFl oder saurem $CuFl_2$ mechanisch beigemengt enthält. Beim Behandeln mit W. bleibt ein schweres weißes Pulver ($CuO,CuFl_2$?) zurück. In W. gekocht greift es Glas an. L. in verd. Säuren nur bei längerem Kochen. v. HELMOLT (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 146).

		v. HELMOLT.	
K	24.53	25.59	26.10
Cu	39.62	38.75	38.68
Fl	35.85		
$KFl,CuFl_2$	100.00		

b) $2KFl,CuFl_2$. — Blaß blaugrüne körnige Kristalle, ll. in Wasser. BERZELIUS (*Lehrbuch, 5. Aufl.*, **3**, 794). — Ist kein Komplexsalz. W. JAEGER (*Dissert. Breslau*; *Z. anorg. Chem.* **27**, (1901) 32). — Konnte v. HELMOLT nicht erhalten. Zusammenkristallisieren äquivalenter Mengen KFl und $CuFl_2$ in saurer Lsg. gab meist nur $CuFl_2,2H_2O$, verunreinigt durch etwas KFl.

B. *Kaliumkupferchloride.* a) *Kaliumcuprochlorid.* — Beim Lösen von CuCl in 0.05 bis 0.4 n. Lsgg. von KCl bildet sich KCl,CuCl; in höher konz. KCl-Lsgg. 2KCl,CuCl (s. a. CuCl). Löslichkeit von CuCl in KCl-Lsgg. bei 16° bis 20°:

Millimole KCl in 1 l	0	1	2	2.5	3	5	10	15	20	30	50
gesamtes KCl,CuCl	0.248	0.238	0.253	0.271	0.282	0.339	0.528	0.740	0.917	1.437	2.360
Cuprikupfer	2.222	1.901	1.571	1.421	1.523	1.008	0.475	0.322	0.324	0.1308	0.1038
Cuprokupfer	0.629	0.484	0.589	0.534	0.461	0.514	0.761	1.022	1.122	1.630	2.302

BODLÄNDER u. STORBECK (*Z. anorg. Chem.* **31**, (1902) 24).

KCl,CuCl. — 1. Man kocht CuCl mit wenig W., versetzt mit KCl bis zur Lsg. und kühlt im verschlossenen Gefäß ab. MITSCHERLICH (*Ann. Chim. Phys.* 73, (1840) 384; *J. prakt. Chem.* 19, (1840) 449). — 2. Man läßt $CuCl_2$, Cu und wss. KCl im verschlossenen Rohr bei 17° bis zur Entfärbung in Berührung. Die Verb. wurde nicht isoliert; a. a. O. Gehalt der Lsgg. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 98, 815; *J. B.* 1884, 130). — 3. Setzt sich an einer in KCl-Lsg. tauchenden Cu-Kathode in Tetraedern ab, wenn sie mit einer in $Cu(NO_3)_2$-Lsg. tauchenden Anode kurz geschlossen wird. Vgl. S. 1084. BECQUEREL. — Farblose regelmäßige Oktaeder, isomorph mit KCl. MITSCHERLICH. Bleibt in konz. Lsg. farblos, wird in verd. durch Zers. grünlich oder violett. LE CHATELIER. $CuCl_2$ oder $ZnCl_2$ zers. unter Abscheidung von CuCl. DEHÉRAIN (*Répert. Chim. appl.* 1860, 154).

b) *Kaliumcuprichloride.* α) $KCl,CuCl_2$. — 1. Man läßt auf gepulvertes KCl eine Lsg. von $CuCl_2$ in HCl, D. 1.19, wirken. Im einzelnen: α) Man schüttelt 10 g $CuCl_2,2H_2O$, 4 g KCl und 50 ccm HCl 3 Stunden ununterbrochen in einer verschlossenen Flasche, filtriert und wäscht mit konz. HCl bei Luftabschluß. β) Man nimmt 40 g $CuCl_2,2H_2O$, 10 g KCl und 80 ccm HCl. γ) Man läßt 3 g fein zerriebenes KCl mit einer Lsg. von 12 g $CuCl_2,2H_2O$ in 100 ccm konz. HCl im luftdicht verschlossenen Kölbchen unter gelegentlichem Umschwenken mehrere Tage stehen, filtriert und wäscht unter Luftabschluß. δ) Man läßt auf 2 g KCl die Lsg. von 8 g $CuCl_2,2H_2O$ in 130 ccm konz. HCl mehrere Tage wirken, filtriert unter Luftabschluß, drückt auf dem Filter stark aus, saugt im getrockneten Luftstrom ab und bringt in den Vakuumexsikkator über H_2SO_4. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 19, (1899) 328). — 2. Man läßt die schmutzigbraune Lsg. von b) in ziemlich konz. Essigsäure etwas erkalten, filtriert noch heiß und trocknet erst im Dampftrichter, schließlich im Luftbade bei 100°. Die beim Erwärmen der wss. Lsg. erhaltenen braunen Nadeln können nicht ohne Grünfärbung von der Mutterlauge getrennt werden. Die beim Einleiten von HCl erhaltenen sind nur in der Mutterlauge beständig, an der Luft ziehen sie W. an. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 338). — 3. Man schmilzt KCl und $CuCl_2$ zusammen. Ueber dem Schmp. ist der Verlust an Cl groß. MEYERHOFFER. — 4. Man engt die Lsg. von KCl und $CuCl_2$ ein und hindert durch fortwährendes Rühren die B. eines KCl-Ueberzuges. MEYERHOFFER. — Nach 1 γ) und 1 δ) granatrote feine, gut ausgebildete Nadeln. GRÖGER. Nach 2) granatrote bis tiefbraune seidenglänzende Nadeln, D. 2.86; nach 3) rote kristallinisch erstarrende M.; nach 4) kurze braune Nadeln. MEYERHOFFER. Braune, fast mkr., schwierig größer zu erhaltende sehr unbeständige Nadeln, die ohne Zers. auf Rotglut erhitzt werden können. CHASSEVANT (*Ann. Chim. Phys.* [6] 30, (1893) 37). Ll. in k. W. mit blauer Farbe. Zieht an der Luft unter Grünwerden 2 Mol. W. an und gibt eine äquimol. Mischung von $2KCl,CuCl_2,2H_2O$ und $CuCl_2,2H_2O$, die nach längerer Zeit von selbst, in wenigen Stunden im Exsikkator in $KCl,CuCl_2$ zurückgeht. Mischt man 1 Aeq. mit 1 Aeq. KCl und 2 Aeq. H_2O, so bleibt die M. bei 100° unverändert, erstarrt aber bei gewöhnlicher Temp. zu b). MEYERHOFFER. Ueber die Löslichkeit bei Ggw. von KCl und von $CuCl_2,2H_2O$ vgl. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* 5, (1890) 102). Konz. HCl löst etwas $CuCl_2$, $CuCl_2$-haltige nicht. GRÖGER.

	Berechnet von GRÖGER.	GRÖGER. nach 1, δ)	MEYERHOFFER.
K	18.75	18.55	
Cu	30.33	30.42	
Cl	50.94	51.03	50.7
$KCl,CuCl_2$	100.02	100.00	

Nach 1, α) bis γ) erhält man etwas zersetzte Prodd. Cu : K bei 1, α) = 1 : 1.18, 1, β) = 1 : 1.13, 1, γ) = 1 : 1.13. GRÖRER. — Vom Cl sind 16.9 % an K, 33.8 % an Cu gebunden. MEYERHOFFER.

β) $2KCl,CuCl_2$. β¹) *Wasserfrei.* — Tritt HCl-Gas zu Kristallen von $K_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$, so geht die blaue Farbe zuerst in eine grünliche

über; nach einiger Zeit entstehen an verschiedenen Stellen strahlenförmig sich vergrößernde Flecken eines lebhaft rot gefärbten (wohl wenig W. enthaltenden) Prod. Durch das Schmelzen der Kristalle verschwindet in Berührung mit der entstandenen Fl. die rote Farbe wieder; zuletzt bleibt eine breiförmige kristallinische grüne M., ohne daß bei mehrtägigem Einleiten von HCl völlige Umsetzung zu erzielen ist. Dagegen läßt sich das aus der konz. Lsg. abgeschiedene grüne Kristallpulver, wenn auch schwer ohne Veränderung, isolieren. Ueber CaO und H_2SO_4 geht es nach einigen Tagen in eine braunrote kristallinische M. dieser Verb. über. (Gef. 27.32 % K, 22.17 Cu, 50.18 Cl). HENSGEN (*Ber.* **11**, (1878) 1779). — Beim Vermischen der konz. Lsgg. von KCl und $CuCl_2,2H_2O$ in konz. HCl entsteht kein Nd. ZWICK bei GODEFFROY (*Ber.* 8, (1875) 10).

β^2) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — 1. Man kühlt die w. konz. wss. Lsg. der Komponenten ab. MITSCHERLICH; JACQUELAIN; RAMMELSBERG (*Pogg.* **94**, 507; *J. B.* **1855**, 415). Das Eindampfen kann nur unter Siedetemperatur ohne Zers. erfolgen. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* **3**, (1889) 338). Vgl. a. Salz α), Darst. 4, und weiter unten. — 2. Die unter β^1) erwähnten grünen Kristalle scheinen diese Verb. zu sein. Konzentriert man die von ihnen getrennte Mutterlauge durch Stehen über H_2SO_4, so scheidet sich dieses Salz in größeren, ausgebildeten Nadeln ab. Bei einer gewissen Konzentration erscheinen vereinzelt braunrote Sterne, die wohl ein wasserärmeres Doppelsalz sind. HENSGEN. — Ditetragonal bipyramidal a : c = 1 : 0.7525. Rhombendodekaeder ähnliche Kombination von o{111}, a{100}; Zwillinge nach o. (111) : (1$\bar{1}$1) = 62°0'; (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 93°53'; (111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) = *7°26'. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 125). GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 355). Vgl. a. RAMMELSBERG (*Handb. kryst. Chem., Berlin* **1855**, 208). U. Mk. blaugrüne Tafeln. MEYERHOFFER. Bildet mit $2NH_4Cl,CuCl_2,2H_2O$ Mischkristalle — ältere Angabe: damit isomorph —; die Mischbarkeit hat bei 27.77 % Salz β^2) einen Sprung; die nächsten Grenzkristalle enthalten 54.87 % Salz β^2). FOCK (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1894) 657). — D. 2.392, H. SCHRÖDER (*Dichtigkeitsmess., Heidelberg* **1873**, 6); 2.359, KOPP; 2.4, SCHIFF. — Zerfällt beim Erhitzen in Salz α) und KCl. MEYERHOFFER. — Löslich in W., BERZELIUS (*Pogg.* **13**, (1828) 458); unter Bindung von 3491 cal. (gegen 2251 cal. beim Lösen der einzelnen Salze). FAVRE u. VALSON. Mol. Temperaturerniedrigung der Lsg. $\pm$ 116. RAOULT (*Compt. rend.* **99**, 914; *J. B.* **1884**, 119). Gefrierpunktserniedrigung (Δ) und mol. (Δ/m) bei m g-Mol. $2KCl,CuCl_2,2H_2O$ in 1 l nach H. C. JONES u. BASSETT (*Am. Chem. J.* **34**, (1905) 322):

m	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	1.0
Δ	0.623	1.200	2.425	3.668	5.00	7.50	10.00	13.00°
Δ/m	12.46	12.00	12.12	12.23	12.50	12.50	12.50	13.00

Dichten der Lsgg. nach H. C. JONES u. BASSETT:

g-Mol. in 1 l	25 ccm Lsg. wiegen	in 25 ccm sind x g $2KCl,CuCl_2,2H_2O$
0.05	25.2625	0.3546
0.1	25.5225	0.7092
0.2	26.0600	1.4184
0.3	26.5825	2.1276
0.4	27.1075	2.8368
0.6	28.1175	4.2552
0.8	29.1100	5.6736
1.0	30.0875	7.0920

Bei m g-Mol. $2KCl,CuCl_2,2H_2O$ in 1 l liegen nach H. C. JONES u. BASSETT Hydrate vor, die m' g-Mol. W. auf 100 g W. und H Mol. W. auf 1 Mol. Salz enthalten:

m	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.8	1.0
m'	7.48	8.40	11.39	13.28	14.28	18.07	20.29	23.97
H	149.6	84.0	56.9	44.3	35.7	30.1	25.4	24.0

Elektrische Leitfähigkeit (μ_v) und Dissoziation (α) nach H. C. JONES u. BASSETT bei 1 g-Mol. in v l:

v	1.00	1.25	1.66	2.50	3.33	5.00	10.00	20.00
μ_v 0°	127.0	143.3	159.0	183.6	186.0	196.5	212.0	228.1
α	44.3	50.0	55.5	64.1	65.0	68.5	74.0	79.6

Leitfähigkeit (Hg = 1) nach TRÖTSCH (*Wied. Ann.* 41, (1890) 274, 283):

Lsg. von D^{18}	mit % Salz	$\frac{1}{10^{-8}}$	Zunahme der Leitfähigkeit in % zwischen 0° u. 10°	10° u. 20°	20° u. 30°	30° u. 40°
1.252	33.3	1944	16.3	17.9	18.1	19.0
1.086	12.8	1055	17.8	19.6	19.5	19.8
1.025	3.7	350	19.0	20.5	21.9	22.0

Zunahme der Leitfähigkeit in % zwischen 40° u. 50°	50° u. 60°	60° u. 70°	70° u. 80°
17.6	17.8	17.7	17.1
18.8	18.4	17.8	15.6
22.1	21.2	21.0	17.4

Zerfällt in Lsg. in $CuCl_2$ und 2KCl, O. LEHMANN (*Molekularphysik.* 1, 670), H. C. JONES u. BASSETT; auch beim Erhitzen in Wasserdampf im geschlossenen Rohr; beim Erkalten tritt Rückbildung ein. MEYERHOFFER. Eine gesättigte Lsg. des bloßen Doppelsalzes ist bei keiner Temp. möglich. Es existieren die Lsgg. $2KCl,CuCl_2,2H_2O + CuCl_2,2H_2O$; $2KCl,CuCl_2,CuCl_2 = 2(KCl,CuCl_2)$; $KCl,CuCl_2 + 2KCl,CuCl_2,2H_2O$ und $KCl,CuCl_2 + CuCl_2,2H_2O$. Innerhalb des Umwandlungsintervalls gibt es die gesättigten Lsgg. Doppelsalz + KCl (I) und Doppelsalz + $CuCl_2,2H_2O$ (II). In beiden befindet sich mehr $CuCl_2$ als 2KCl. Beim Einengen bei 40° läßt System II Doppelsalz und $CuCl_2,2H_2O$ auskristallisieren, I nur Doppelsalz, während KCl verschwindet; der Gehalt der Lsg. an $CuCl_2$ wächst so lange, bis er den Wert von II erreicht, worauf auch $CuCl_2,2H_2O$ kristallisiert. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 644). Ueber Kristallisation in dem System $CuCl_2$: KCl : W. vgl. a. GEER (*J. Phys. Chem.* 8, (1903) 257). In gesättigter Lsg. entsteht bei 93° das braune Salz α), bei niedrigerer Temp. in Ggw. von $CuCl_2$, beim Abkühlen auf 56° tritt wieder Salz β[2]) auf. VAN'T HOFF (*Chem. N.* 62, (1890) 203). Die Umwandlung in Salz α) + KCl + $2H_2O$ erfolgt bei 91.8° bis 92.8°, in Ggw. einer äquivalenten Menge $CuCl_2,2H_2O$ schon bei 54.6° bis 55.6°, bei ganz reinen Materialien jedenfalls 1° bis 2° höher. MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* 3, (1899) 338). Nach anderer Methode ergeben sich 92.4° und 56.5°, am genauesten jedenfalls 56.2°, wo die Tension der beiden Systeme $2KCl,CuCl_2,2H_2O + CuCl_2,2H_2O$ und $KCl,CuCl_2 + CuCl_2,2H_2O$ gleich ist. Die Umwandlung zeigt folgende Werte:

bei	90.5	79.1	60.4	49.9	39.4°
kommen auf 100 Mol. $CuCl_2$	162.2	169.4	175.8	178.4	179.8 Mol. KCl.

MEYERHOFFER (*Z. physik. Chem.* 5, (1890) 98, 126). Vgl. a. BANCROFT (*J. Phys. Chem.* 1, (1897) 337). Unterhalb 56.1° hat ein befeuchtetes Gemenge von $2KCl,CuCl_2,2H_2O$ mit $CuCl_2,2H_2O$ eine größere Dampfspannung als das trockne. Bei 56.1° herrscht Gleichheit, und auch darüber, wenn $CuCl_2,2H_2O$ verschwindet oder nach der Umwandlung $KCl,CuCl_2$ und $CuCl_2,2H_2O$ anwesend sind, also $2KCl,CuCl_2,2H_2O$ verschwindet. Jeder der Fälle hat besondere Dampfspannung, während sie unter 56.1° von den Mengen der Bestandteile unabhängig ist. VRIENS (*Z. physik. Chem.* 7, (1891) 194).

Bildet mit $SnCl_4$-Lsg. das Kaliumdoppelsalz. DEHÉRAIN (*Bull. soc. chim.* 1859, 85; *J. B.* **1860**, 97). Vgl. BOULLAY (*J. Pharm.* 12, (1832) 639), GRAHAM (*Ann.* 29, (1839) 32). Die wss. Lsg. löst Fe, nach CARNOT u. GOUTAL (*Compt. rend.* 125, (1897) 75, 148) besonders schnell, wenn in 30%ig. Lsg. etwas HCl zugegen ist und in Kontakt mit Pt, unter Zurücklassung von beigemengtem P und Cr in neutraler; C, W, Ti, S in saurer Lsg. Dabei entsteht etwas CO_2. MOORE u. BAIN (*J. Soc. Chem. Ind.* 27, (1908) 845). Die Lsg. wird beim Durchsaugen von Luft oder besser Cl regeneriert. SARGENT (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 210). Mäßig l. in Alkohol. BERZELIUS.

		Berechnet von Jörgensen.	Jacquelain.	Rammelsberg.
2K	78	24.41	24.50	24.15
Cu	63.5	19.88	19.81	20.60
4Cl	142	44.44	43.87	44.23
$2H_2O$	36	11.27	11.82	
$2KCl,CuCl_2,2H_2O$	319.5	100.00	100.00	

C. *Kaliumcupribromid.* $KBr,CuBr_2$. — 1. Man läßt die Mischung der Komponenten — von 1 T. KBr und 3 T. $CuBr_2$, Gurari (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 337) — in konz. Lsg. langsam — über H_2SO_4, Gurari — verdunsten. Oft erhält man die einfachen Salze. Sabatier (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 683; *Compt. rend.* **118**, (1894) 1263). — Beinahe schwarze glänzende lange luftbeständige Prismen. Gurari. Lange rhombische zerfließliche sehr undurchsichtige Blätter, in geringer Dicke rot. Scheinbar klinorhombisch mit den Flächen p h'g', p : h' ca. 65°. Verliert beim Erhitzen $^1/_3$ des Br und schmilzt zu einem sehr dünnen schwarzen Fluß; dieser gibt beim Erkalten ein grünliches Glas, das W. in KBr und CuBr zersetzt. (Gef. 70.00, ber. 69.90 % Br.) Sabatier.

D. *Kaliumcuprojodid.* — Scheidet sich in weißen Nadeln an einer in KJ-Lsg. tauchenden Cu-Kathode ab, wenn sie mit einer Anode in $CuSO_4$-Lsg. kurzgeschlossen wird. Später entstehen durch Zers. Oktaeder von CuJ. Vgl. S. 1084. Becquerel.

E. *Kaliumthiosulfat-Cuprojodid.* — Diese Verb. und den anderen auf S. 958 beschriebenen Ammoniumsalzen ähnliche entstehen aus $K_2S_2O_3$ und CuJ. Brun (*Compt. rend.* **114**, (1892) 668).

F. *Kaliumcupriperjodat.* $K_{12}Cu_{16}J_{14}O_{71},60H_2O$ *oder* $K_{12}Cu_{15}J_{14}O_{70},60H_2O$(?). — Man setzt wss. $2K_2O,J_2O_7$ zu überschüssigem $Cu(NO_3)_2$ und wäscht den Nd. kalt aus. Das Filtrat reagiert zuletzt nicht mehr auf Cu und setzt beim Stehen KJO_4 ab. — Grüner Nd. Verliert bei 260° unter Braunfärbung 5.37 % H_2O (nahe an 15 Mol.). Heißes W. wäscht viel KJO_4 aus und hinterläßt eine grüne M. mit 2.12 % K, 34.16 % Cu, 33.59 % Jod. Rammelsberg (*Pogg.* **134**, (1868) 521).

						Rammelsberg.	
12K	468	8.54	12K	468	8.67		8.30
16Cu	1015	18.53	15Cu	951	17.62	18.50	17.82
14J	1778	32.46	14J	1778	32.94	32.38	
71O	1136	20.75	70O	1120	20.76		
$60H_2O$	1080	19.72	$60H_2O$	1080	20.01		
$K_{12}Cu_{16}J_{14}O_{71},60H_2O$	5477	100.00	$K_{12}Cu_{15}J_{14}O_{70},60H_2O$	5397	100.00		

VII. Kalium, Kupfer und Phosphor. A. *Saures Kaliumcuprisubphosphat.* $3K_2H_2P_2O_6,CuH_2P_2O_6,15H_2O$. — Man fügt zu konz. Dikaliumsubphosphat-Lsg. einige Tropfen 20 %ig. Lsg. von $CuSO_4,5H_2O$ unter heftigem Schütteln, läßt einige Stunden stehen, bis u. Mk. die Nadeln in Tafeln übergegangen sind, filtriert und trocknet ohne Auswaschen auf unglasiertem Porzellan, behandelt das Filtrat wie vor u. s. f., wobei die Umwandlung immer länger dauert. — Helles bläuliches Pulver aus mkr. rhombischen Kristallen, der Hauptsache nach tafelförmig nach dem Makropinakoid, mit dem Bestreben, in der Richtung der C-Achse nadelförmig zu wachsen. Nach dreistündigem Erhitzen auf 100° teils dunkler und grünlich, teils violettbraun unter 19.02 % Gewichtsverlust. Dieser geht nach weiterem 15 stündigem Erhitzen auf 9.96 % unter Violettbraunfärbung der ganzen M. zurück und nimmt dann wieder zu bis zur Glühhitze. Bei 170° schm. die braune M. vollständig, bei 300° bläht sie sich auf und wird z. T. schwarz, wirft über dem Brenner Blasen und verwandelt sich in ein grünlichblaues Glas, das über dem Gebläse unverändert bleibt und 21.67 % des ursprünglichen Gewichts verloren hat. Bansa (*Z. anorg. Chem.* **6**, (1894) 151).

		Bansa.	
K	19.39	21.12	20.05
Cu	5.22	4.69	4.69
H	0.66		
P_2O_6	52.36	52.57	52.39
H_2O	22.37		
$3K_2H_2P_2O_6,CuH_2P_2O_6,15H_2O$	100.00		

B. *Kaliumcupriorthophosphate.* a) $K_2O,8CuO,3P_2O_5$. — Man schmilzt KPO_3 mit Cuprioxyd oder -karbonat. — Große grünlichblaue Blätter mit zwei Auslöschungsrichtungen in verschiedenen Winkeln mit der Polarisationsebene; zwei optische, ziemlich entfernte Achsen; wahrscheinlich anorthische Prismen, abgeplattet nach g_1. Ouvrard (*Compt. rend.* **111**, (1890) 179).

b) $K_2O,2CuO,P_2O_5$. *Bzw.* $KCuPO_4$. — 1. Man schmilzt K_2HPO_4 oder $K_4P_2O_7$, ersteres in großem Ueberschuß (sonst wird Cu_2O, s. Darst. 39 auf S. 727, erhalten), mit Cuprioxyd oder -karbonat. Hellblaue Prismen mit schrägen Auslöschungen. Ouvrard. — 2. Bei Einw. von schmelzendem stark überschüssigem K_2SO_4 auf $Cu_3(PO_4)_2$ oder $Cu_2P_2O_7$ bildet sich ein aus unregelmäßigem Blättchen bestehendes blaugrünes Pulver, das mehr P_2O_5 und weniger K_2O enthält als der Formel $KCuPO_4$ entspricht. Zuerst entsteht wohl diese Verb., die sich beim Schmelzen teilweise zersetzt. Geht man mit der Temp. etwas über 800°, so erhält man kristallinisches CuO, das mit etwas wohl zufällig entstandenem Cu_2O gemischt ist. Grandeau (*Ann. Chim. Phys.* [6] 8, (1886) 219).

		Grandeau.	
K_2O	23.80	18.33	18.64
CuO	40.25	40.09	40.00
P_2O_5	35.95	41.42	41.26
$K_2O,2CuO,P_2O_5$	100.00	99.84	99.90

C. *Kaliumcupripyrophosphat.* $3(K_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7),4H_2O$. — Man dunstet die Lsg. von $Cu_2P_2O_7$ in $Na_4P_2O_7$-Lsg. bei gewöhnlicher Temp. oder auf dem Wasserbade ab. Pahl (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1873**, Nr. 7, 44). Es werden nur Spuren von Kristallen erhalten. Persoz (*Ann. Chim. Phys.* [3] **20**, 315; *J. B.* **1847/48**, 354). — Hellblau, amorph. Schmilzt beim Glühen und erstarrt zu einer dunkelgrünen glasigen Masse. Pahl. Sll. in W. Die Lsg. wird durch Zn nicht, durch Fe erst nach einigen Tagen gefällt. Persoz.

Wasserfrei.			Pahl.		
K_2O	29.85			28.93	
CuO	25.16	26.77	26.31	27.49	26.72
P_2O_5	44.99	46.34		43.60	45.29
$K_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7$	100.00			100.02	

H_2O: gef. in vier Bestimmungen bei 100° und 150° 3.58 bis 3.33%; ber. 3.66%. Pahl.

D. *Kaliumcupritetrametaphosphat.* $K_2CuP_4O_{12},4H_2O$. — Aus den Lsgg. von $CuCl_2$ und $K_2P_2O_6$. — Hellblaues Pulver sofort aus konz. Lsg., kleine Kriställchen aus verd. Lsg. Bei schwachem Glühen wasserfrei ohne Konstitutionsänderung, in starker Rotglut grüner Glasfluß, der zu einem kristallinischen Gemenge verschiedener Phosphate erstarrt. L. in der 58-fachen Menge W. Säuren greifen beim Kochen auch nach schwachem Glühen stark an; allein konz. H_2SO_4 zers. leicht und vollständig, ebenso schmelzendes Na_2CO_3. Alkalisulfide setzen beim Digerieren um. Glatzel (*Dissert., Würzburg* 1880, 61).

	Berechnet.	Glatzel. Gefunden.	
K	14.73	14.88	
Cu	11.98	11.83	11.75
P	23.42	23.33	
H_2O	13.60	13.82	

VIII. Kalium, Kupfer und Kohlenstoff. *Uebersicht*:

G. $2KCN,Cu_2CS_3,2H_2O$, S. 1108. — H. Kaliumcyanidrhodanid-Cuprocyanid, S. 1108. — J. $3KSCN,2CuCN$, S. 1109. — K. $6KSCN,CuSCN$, S. 1109. — L. Kaliumcuproacetylidchloride, S. 1109. — M. Kaliumcuproacetylidbromid, S. 1110. — N. Kaliumcuproacetylidjodid, S. 1110.

A. *Kaliumkupferkarbonate.* — Wss. K_2CO_3 löst $CuCO_3$ mit blaßblauer Farbe. HAUSMANN (*Scher. J.* 4, (1800) 579). Cuprisalze lösen sich leicht in konz. Lsg. von K_2CO_3 zu tiefblauen Lsgg., aus denen beim Kochen schwarzes Cuprihydroxyd fällt. WOOD u. JONES (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, 171; *C.-B.* **1907**, I, 782). Nur $KHCO_3$ gibt einheitliche Doppelsalze, bei Ggw. von K_2CO_3 entsteht daneben basisches Cuprikarbonat. Auch das Verhältnis von Cu zu K, die Konzentration und Temp. der Lsg. spielt eine Rolle. GRÖGER (*Ber.* **34**, (1901) 429). $CuCO_3$ löst sich in reinem wss. $KHCO_3$ nur sehr wenig, dagegen in k. konz. Lsg. von K_2CO_3 reichlich. Die tiefblaue Lsg. enthält ein sehr leicht lösliches Kaliumcuprikarbonat, das in blauen haarfeinen Nadeln kristallisiert. Es enthält über 50% K_2CO_3, ist aber noch nicht rein erhalten worden. Erhitzen und Kochen scheidet aus der Lsg. leicht basische Cuprikarbonate oder schwarzes CuO ab. Die Lsg. wird beständig gegen Kochen und Eindampfen bei Ggw. von genügend $KHCO_3$. Durch W. werden aus allen Lsgg. Cuprikarbonate gefällt, um so leichter, je mehr Cu und je weniger K_2CO_3 und $KHCO_3$ sie enthalten. Eine 250 g K_2CO_2, 100 g $KHCO_3$ und 23.5 g $CuSO_4,5H_2O$ in 1 l enthaltende Lsg. greift Rohrzucker fast gar nicht an, zers. aber Invertzucker schnell, viel langsamer bei Ggw. von viel $KHCO_3$; kupferreichere Lsgg. vertragen Kochen nicht. OST (*Ber.* **23**, (1890) 1035). Vgl. a. S. 771. Die Elektrolyse der Lsg. gibt Cu auf beiden Elektroden, WOOD u. JONES; weil Perkarbonate entstehen, die bei der Zers. H_2O_2 geben, und dieses reduziert. TURRENTINE (*J. Phys. Chem.* 12, (1908) 451).

a) $K_2CO_3,5CuO,4CO_2,10H_2O$. — Bei vorsichtigem Vermischen einer gesättigen Lsg. von $KHCO_3$ mit $CuSO_4$ entsteht eine tiefblaue Lsg., die nach einigen Stunden eine seidenglänzende kristallinische M. absetzt. Bei Anwendung von käuflichem natriumhaltigen K_2CO_3 erhält man nach einiger Zeit prächtige Kristalle des Natriumdoppelsalzes, die keine Spur K enthalten. DEVILLE (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 102; *J. B.* **1851**, 311). — Beim Erhitzen von $3Cu(OH)_2,Cu(NO_3)_2$ mit $KHCO_3$ und wenig W. in verschlossenen Röhren erhielt DEBRAY (*Compt. rend.* **49**, 218; *J. B.* **1859**, 215) ein blaues kristallinisches, sich mit W. äußerst leicht zersetzendes Prod.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		H. DEVILLE. Mittel.
K_2O	94	10.55	10.8
5CuO	397.5	44.59	44.4
$5CO_2$	220	24.67	25.3
$10H_2O$	180	20.19	19.5
$K_2CO_3,5CuO,4CO_2,10H_2O$	891.5	100.00	100.0

Enthielt wohl kleine Mengen von basischem Cuprikarbonat. GRÖGER.

b) $2K_2CO_3,8CuO,7CO_2,17H_2O$; vielleicht $4KHCO_3,8CuO,5CO_2,15H_2O$. — Man schwenkt 20 g größere Kristalle von $KHCO_3$ mit 50 ccm k. W., läßt n.-Lsg. von $CuSO_4$ (20 ccm) langsam zutropfen, bis die Kristalle eben in Lsg. gegangen sind, preßt den Nd. zwischen Thonplatten und läßt an der Luft trocknen. Schon bei etwa 14 ccm $CuSO_4$-Lsg. scheidet sich ein Nd. aus, der sich dann schnell vermehrt. Auch 40 g $KHCO_3$, 100 ccm W. und 30 ccm $CuSO_4$-Lsg. geben denselben Nd. Läßt man in 100 ccm einer bei Zimmertemp. unter Durchleiten von CO_2 hergestellten gesättigten Lsg. von $KHCO_3$ 14 ccm n.-Lsg. von $CuSO_4$ tropfen, so entsteht eine klare dunkelblaue Lsg., aus der sich bald grünlichblaue seidenglänzende feine Nädelchen auszuscheiden beginnen. Der nach 2 Tagen auf ein Filter gebrachte, abgesaugte und zwischen Thonplatten schnell ausgepreßte Kristallfilz enthielt 33.18% Cu, 19.84% CO_2, 19.95% H_2O und gab 60.53% Glührückstand, so daß $K_2CO_3 : CuO : CO_2 : H_2O = 0.264 : 1 : 0.864 : 2.112$. Jedenfalls stellt er die durch Mutterlauge verunreinigte Verb. dar. — Hellgrünlichblauer kristallinischer Nd., u. Mk. regelmäßige kurze Prismen. W. entzieht allmählich (trotzdem der Nd. noch nach längerer Zeit u. Mk. unverändert aussieht) K_2CO_3 und führt nach Wochen völlig in grünes Cuprikarbonat über. (Gef. 33.61% Cu, 20.17 CO_2, 20.41 H_2O, 59.79 Glührückstand, woraus sich das Verhältnis $K_2CO_3 : CuO : CO_2 : H_2O = 0.243 : 1 : 0.868 : 2.144$ berechnet). GRÖGER.

c) $K_2CO_3,CuCO_3$. — 1. Setzt man zu 70 ccm 65° warmer K_2CO_3-Lsg., D. 1.35, 13 g feingepulvertes $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$, filtriert und kühlt ab, so erhält man nach 48 Stdn. Salz α), β) und γ). Das letztere kann ausgelesen werden. — 2. Man verreibt 36 g $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ mit 100 ccm K_2CO_3-Lsg., D. 1.35, filtriert schnell durch Glaswolle und läßt stehen. Nach 2 bis 3 Min. erscheinen Kristalle; nach 10 Min. nimmt man das Abgeschiedene heraus; aus dem Rest entfernt man die Kristalle α) und β) in 2 bis 3 Fraktionen. Bei nur 12 g $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$, erscheinen die Kristalle erst nach einigen Stdn. In allen Fällen werden die Kristalle durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit einem Gemisch aus 2 Vol. A. und 1 Vol. Glycerol und dann mit A. gewaschen, schließlich in der Luftleere über H_2SO_4 getrocknet. Durch verd. K_2CO_3-Lsgg. entsteht normales oder basisches $Cu(CO_3)_2$. REYNOLDS (*J. Chem. Soc.* **73**, (1898) 263). — 3. Aus gefälltem basischen $CuCO_3$ und konz. Lsg. von K_2CO_3. Salz γ) konnte nicht erhalten werden. Schüttelt man basisches $CuCO_3$ und K_2CO_3 bei 25° lange mit W., so erhält man ziemlich übereinstimmende Resultate, so lange K_2CO_3 im Ueberschuß ist; in verdünnteren Lsgg. werden durch das entstehende KOH die Bedingungen der Rk. verändert. Mit $CuCO_3$ gesättigte Lsgg. von 90 bis 100 g K_2CO_3 in 100 g W. enthalten etwa 3.5 g $CuCO_3$ in 100 g W. und scheiden α) ab. Im Gleichgewichtszustand der Lsg. mit den beiden festen Phasen, K_2CO_3 und Doppelsalz, enthält diese 105 g K_2CO_3 und 3.15 g $CuCO_3$. $CuCO_3$ wird teilweise hydrolysiert und ist teilweise als Komplex vorhanden. WOOD u. JONES.

α) *Wasserfrei.* — Man schüttelt eine Lsg. von 100 g K_2CO_3 in 100 g W. mit basischem Cuprikarbonat und einem Gemisch von K_2CO_3 und $KHCO_3$ mehrere Tage lang. Wird $CuO,CuCO_3,3H_2O$ verwendet, so müssen auf 1 Mol. dieses Salzes 2 Mol. $KHCO_3$ und 1 Mol. K_2CO_3 benutzt werden. $KHCO_3$ ist zur Erzielung einer beständigen Lsg. nötig. WOOD u. JONES. Im übrigen siehe im Anfang. — Dunkelblaues Pulver aus sechsseitigen Platten. REYNOLDS. In konz. K_2CO_3-Lsg. auch beim Kochen beständig, in Ggw. von OH-Ionen leicht zersetzt. Dissoziiert in Lsg. in K_2 und $Cu(CO_3)_2$, das Anion zerfällt teilweise weiter in Cu und CO_2. $(NH_4)HS$ und $K_4Fe(CN)_6$ fällen, KJ nicht, KCN entfärbt. WOOD u. JONES.

		REYNOLDS.
K_2O	36.02	35.39
CuO	30.31	31.54
CO_2	33.67	32.92
H_2O		0.06
$K_2Cu(CO_3)_2$	100.00	99.91

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man sättigt die Lsg. von 100 g K_2CO_3 in 100 g W. mit Salz b) bei 25° und läßt kristallisieren. WOOD u. JONES. Im übrigen siehe im Anfang. — Hellblaue seidige Nadeln. REYNOLDS.

		REYNOLDS.
K_2O	33.70	32.70
CuO	28.41	29.93
CO_2	31.45	30.77
H_2O	6.44	
$K_2Cu(CO_3)_2,H_2O$	100.00	

Wahrscheinlich mit etwas γ) verunreinigt. REYNOLDS.

γ) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Grünlich blaue große viereckige Tafeln. Durch W. zersetzt. Auch A. scheidet auf den Oberflächen der Kristalle K_2CO_3 ab. REYNOLDS.

		REYNOLDS.
K_2O	28.26	28.84
CuO	23.78	23.14
CO_2	26.39	26.24
H_2O	21.57	
$K_2Cu(CO_3)_2,4H_2O$	100.00	

d) $KCu(HCO_3)_2$. — Ist in der durch Lösen von CuO oder $CuCO_3$ in wss. $KHCO_3$ darstellbaren OST'schen Lsg. (S. 771) vorhanden. Bei der Elektrolyse wandert der gefärbte Komplex $(Cu^{\cdot\cdot})(HCO_3')_2$ zur Anode. R. LUTHER u. KRSNJAVI (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 171). Vgl.

S. 991. — Fe scheidet aus der Lsg. nur Cu ab, wenn NH_4Cl, NaCl, KNO_3 oder K_2SO_4 zugefügt wird. WETZLAR (*Schw.* **50**, (1827) 103). Die Lsg. scheidet allmählich Oktaeder ab. DÖBEREINER (*Schw.* **9**, (1813) 9).

B. *Kaliumcupriacetat.* $4K(C_2H_3O_2),Cu(C_2H_3O_2)_2,12H_2O$. — Schießt aus der gemischten Lsg. der Komponenten in intensiv blauen tetragonalen Kristallen an. (Gef. 23.26 bis 23.54 % K_2O, 10.14 bis 10.18 CuO). RAMMELSBERG (*Pogg.* **94**, (1855) 507).

C. *Kaliumcuprioxalat.* $K_2C_2O_4,CuC_2O_4$. — In blauen Nadeln schon von WENZEL erhalten. — a) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Ist vielleicht $Cu(H_2O)_2(C_2O_4)_2K_2$ zu schreiben. PUDSCHIES (*Zur Kenntnis der Kupferammoniaksalze, Dissert., Strassburg* [o. J.], 49). — 1. Schießt zuerst aus der blauen Lsg. von $CuCO_3$ in wss. KHC_2O_4 oder von CuC_2O_4 in wss. $K_2C_2O_4$ oder aus dem Gemisch der Lsgg. von $CuSO_4$ und überschüssigem $K_2C_2O_4$ an. F. C. VOGEL (*Schw.* **7**, (1813) 1). — 2. Bildet sich als kristallinischer Absatz auf der eine Lsg. von $K_2C_2O_4$ berührenden Seite einer Pergamentpapierwand, die jene von konz. $Cu(NO_3)_2$-Lsg. trennt. BECQUEREL sen. (*Compt. rend.* **76**, 845; *J. B.* **1873**, 121). — 3. Hübsche Kristalle bilden sich in Eiweiß, das den Bügel eines U-Rohres füllt, wenn dessen Schenkel Lsgg. von $CuSO_4$ und $K_2C_2O_4$ enthalten. ONIMUS (*Compt. rend.* **78**, 643; *J. B.* **1874**, 131). — 4. Durch Einw. von $K_2C_2O_4$ auf $CuC_2O_4,2NH_3,2H_2O$ in schwach ammoniakalischer Lsg. PUDSCHIES. — Grünblaue luftbeständige Rhomboeder. F. C. VOGEL. Triklin. RAMMELSBERG (*Pogg.* **95**, (1855) 184; mit näheren kristallographischen Angaben). Nach 4) hellblau, stark glänzend, körnig-kristallinisch. PUDSCHIES. Lichtbeständig, auch in Lsg.; enthält die Lsg. $Fe_2(C_2O_4)_3$, so scheidet sich in der Sonne nach einem Tage Cu_2O ab, dem sich später FeC_2O_4 beimengt. EDER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **92**, (1885) 344; *Monatsh.* **6**, (1885) 495). Beim Erhitzen verliert es das W. (bei 100°, PUDSCHIES), bräunt sich dann ohne zu schmelzen, hinterläßt schließlich $K_2C_2O_4$ und Cu oder bei Luftzutritt CuO. A. nimmt, ohne zu lösen, etwas W. fort. Wl. in k. W., l. in 6 T. sd. W. unter Abscheidung von CuC_2O_4. Vollkommen l. in $K_2C_2O_4$-Lsg. F. C. VOGEL. Die Lsg. scheidet auf Zusatz von Ferrioxalat CuC_2O_4 ab unter B. von Kaliumferrioxalat. Das Oxal-Einzelion wird vom Neutralteil $Fe_2(C_2O_4)_3$ gebunden und der Neutralteil CuC_2O_4 aus seinem Komplex verdrängt. H. SCHÄFER (*Dissert., Breslau; Z. anorg. Chem.* **45**, (1905) 301).

Doppelsalze mit organischen Cupriammoniumbasen konnten nicht dargestellt werden. SCHIFF (*Ann.* **123**, (1862) 50).

b) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — 1. Aus den Lsgg. unter a) kristallisieren nach den Rhomboedern blaue nadelförmige sechsseitige oft platte Säulen, die mit zwei auf die breiteren Seitenflächen gesetzten Flächen zugeschärft sind, und schnell zu einer hellblauen M. verwittern. F. C. VOGEL. — 2. Aus einer w. Lsg. von $K_2Cu(C_2O_4)_2$ scheiden sich beim Erkalten zuerst hauptsächlich lange dunkelblaue Nadeln mit 4 Mol. H_2O aus, die beim Stehen in der Lsg. in ein bis zwei Tagen vollständig in kleine Kristalle von a) übergehen. Durch Aenderung der Temp. sind beide monotropische Formen nicht zu trennen. Sie befinden sich im Zustande des Umwandlungsintervalls, das sich über ein sehr großes Temperaturgebiet erstreckt. W. scheidet, wie aus a), CuC_2O_4 ab. Die Lsgg. enthalten, auch wenn CuC_2O_4 als Bodenkörper vorhanden ist, stets mehr Oxalat als der Formel des Komplexes entspricht. H. SCHÄFER.

	a)	Ber. von GMELIN.	F. C. VOGEL.		b)	Ber. von GMELIN.	F. C. VOGEL.
K_2O	94.4	26.64	26.08	K_2O	94.4	24.18	24.2
CuO	80	22.57	22.50	CuO	80	20.49	20.5
$2C_2O_3$	144	40.63	41.42	$2C_2O_3$	144	36.84	37.3
$2H_2O$	36	10.16	10.00	$4H_2O$	72	18.49	18.0
$K_2Cu(C_2O_4)_2,2H_2O$	354.4	100.00	100.00	$K_2Cu(C_2O_4)_2,4H_2O$	390.4	100.00	100.0

PUDSCHIES fand in a) 17.55 % Cu, 50.12 C_2O_4 (ber. 17.85, 49.86).

D. *Kaliumkupfertartrate.* a) *Von unbestimmter Zusammensetzung und Allgemeines.* — Durch Kochen von wss. $KC_4H_5O_6$ mit CuO blaue süß schmeckende Kristalle.

Thénard (*Ann. Chim.* 38, (1801) 30; *Scher. J.* 8, (1802) 630). Die Lsg. von 10 T. $K_2C_4H_4O_6$ löst beim Kochen nur 1 T. $CuC_4H_4O_6$; die blaue Lsg. scheidet beim Abdampfen Cu, keine Salzkristalle ab. Die durch Kochen von wss. $KC_4H_5O_6$ mit $CuCO_3$ erhaltene dunkelblaue Lsg. scheidet beim Abdampfen Cu ab und hinterläßt eine amorphe M., von der 1 T. beim Kochen mit 3 T. $KC_4H_5O_6$ und W. eine grüne Lsg. liefert, die beim Abdampfen neben Cu grüne Kristalle gibt. $CuC_4H_4O_6$ löst sich in 2.5 T. wss. K_2CO_3 zu einer sattblauen Fl., die beim Abdampfen Cu, CuOH und ein von zersetzter Säure herrührendes Pulver absetzt, und endlich eine dunkelblaue, pulverisierbare, amorphe M. hinterläßt. Diese wird an der Luft nicht feucht und löst sich nicht in A., aber in w. W. zu einer herrlich blauen Fl., die mit NH_3 und KOH keinen, mit $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ oder Bleizucker einen hellblauen, mit H_2S einen braunen Nd. von CuS gibt. Trommsdorff. Die gemischten Lsgg. von Cuprisalzen und K_2CO_3 sind bei Ggw. von Weinsäure himmelblau. H. Rose. $CuC_4H_4O_6$ gibt mit wss. KOH eine dunkelblaue Lsg., aus der A. ein kristallisierbares Doppelsalz fällt. Planche (*J. Pharm.* 12, 362). Sie zerfällt mit A. in eine dunkelblaue ölige Schicht und eine darauf schwimmende blaßblaue dünne. Werther (*J. prakt. Chem.* 32, (1844) 385). Die sd. Lsg. verkupfert nicht Fe, aber Ag, wenn dieses mit Fe in Berührung ist. Wetzlar (*Schw.* 50, (1827) 96). In den Lsgg., die nicht die Rkk. auf Cu geben, ist als komplexes Ion $COOK,(HOCH)_2,CO_2Cu\text{-}O\text{-}CuCO_2,(HOCH)_2,COOK$. Nimmt man 2 Mol. KOH auf 1 Mol. $CuC_4H_4O_6$, so scheint K einen Teil des H der OH-Gruppen zu ersetzen. Kahlenberg (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 577). In den Salzen (auch den ähnlichen des Na) liegen wahrscheinlich innere Komplexsalze vor. A. Grün u. Bockisch (*Ber.* 41, (1908) 3469). — d- und l-Kaliumcupritartrat haben einen verschiedenen Absorptionskoeffizienten für d-zirkulares Licht. Cotton bei Byk (*Z. physik. Chem.* 49, (1904) 641). — Chlor und Hypochlorite bilden bei Einw. auf die wss. Lsg. ein gelbes Prod., das aus 1 Aequ. Cuproformiat und 1 Aeq. Na_2CO_3 besteht, neben Cu_2O; später entsteht ein bläuliches hauptsächlich CuC_2O_4 enthaltenes Prod. und schließlich unter Entw. von O Cuprioxyd. Millon (*Compt. rend.* 55, 513; *J. prakt. Chem.* 89, 243; *J. B.* 1862, 216).

b) *Kaliumcuprotartrat.* $K_3Cu_4C_{12}H_7O_{18},5H_2O$. — Ein Teil der $5H_2O$ ist vielleicht als Teil des Säureradikals zugegen: $K_3C_{12}H_9Cu_4O_{19},4H_2O$. Nach Kahlenberg (*Z. physik. Chem.* 17, (1895) 590) ist im Salze Cu : K = 1 : 1. — Man mischt Lsgg. von $CuSO_4$ und Rochelle-Salz, wäscht den wl. blauen kristallinischen Nd. von $CuC_4H_4O_6,3H_2O$, mengt ihn mit etwas W., gibt langsam unter ständigem Schütteln KOH zu, bis der Nd. fast vollständig gelöst ist, filtriert die auf Lackmus neutrale Fl., gibt allmählich das doppelte Vol. starken A. zu, wäscht den Nd. mit verd. A. (2 : 1 Vol.), trocknet auf einer porösen Platte und bringt mehrere Tage in den Exsikkator oder trocknet in der Luftleere. — Blauer kristallinischer Nd. Ll. in W. Hygroskopisch unter allmählicher B. dunkelblauer öliger Tropfen, die emailähnlich erstarren können. Wird eine Lsg. über eine glatte Platte gegossen, so trocknet sie schnell zu einem glasigen blauen Firnis ein, der abspringt und jedenfalls aus einem höheren Hydrat besteht. Bei 100° geht W. unter Zers. (B. von Cu_2O) fort. Dieselbe Reduktion erfolgt in der frischen Lsg., wenn sie einige Tage stehen bleibt oder einige Minuten gekocht wird. Unter Rotglut schnell unter Aufblähen zu K_2CO_3 und CuO zersetzt. Aus der Lsg. fällt H_2S : CuS; $Ba(NO_3)_2$, $ZnSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $FeCl_3$, $CuSO_4$, $AgNO_3$ geben Ndd. von Cuprotartraten. Masson u. Steele (*J. Chem. Soc.* 75, (1899) 729). Die Lsg. ist grünblau und wird erst auf Zusatz von KOH tiefblau. CO_2 zers. die wss. Lsg. nicht. Bullnheimer u. Seitz (*Ber.* 33, (1900) 820).

	Berechnet.	Masson u. Steele. Gefunden.				Mittel.
K	13.03			13.33	13.34	13.33
Cu	28.24			28.34	28.39	28.36
C'	13.98	14.54	14.39			14.47
C''	2.00			1.30	1.16	1.23
H	1.90	2.05	2.06			2.05
Verbrennungsrückstand	58.33			56.38	55.32	55.85

c) *Kaliumcuprimonotartrat.* — Wegen der großen Zersetzlichkeit konnte weder das Rechts- noch das Linkssalz erhalten werden. Bullnheimer u. Seitz.

d) *Kaliumcupriditartrat.* $K_4C_4H_2O_6,K_2CuC_4H_2O_6,8H_2O$. — Hier und bei den Monotartraten (vgl. Cu und Li, Cu und Na) treten die alkoh. OH-Gruppen mit $Cu(OH)_2$

in Rk. BULLNHEIMER u. SEITZ (*Ber.* 33, (1900) 820). — Man erwärmt 12 g $K_2C_4H_2O_6$, 5 g $Cu(OH)_2$, 8 g KOH und 25 ccm W. einige Zeit auf dem Wasserbade, filtriert heiß, läßt über KOH im Exsikkator kristallisieren, hebt die Krusten heraus, spritzt Mutterlauge und Cu_2O von ihnen ab, wäscht mit verd. A. und trocknet zwischen Fließpapier. Nach der beim Natriumsalz angegebenen Methode erhält man ein unreineres Prod. — Lasurblaue Kristalle von größerer Härte als das Natriumsalz. W. scheidet Cu_2O ab. BULLNHEIMER u. SEITZ (*Ber.* 32, (1899) 2348).

	Berechnet.	BULLNHEIMER u. SEITZ. Gefunden.	
K	31.90	31.52	31.4
Cu	8.65	8.63	8.72
C	13.08	13.09	
H	2.72	3.05	
H_2O	19.63	19.02	

e) *Kaliumcupriracemat.* — Die durch Sättigen der Lsg. von saurem Kaliumracemat mit $CuCO_3$ in der Wärme erhaltene himmelblaue neutrale Lsg. setzt beim Verdunsten über H_2SO_4 blaue Rinden ohne kristallinische Struktur ab. Wl. in W., selbst beim Kochen. Durch Waschen mit W. nicht von K zu befreien. FRESENIUS (*Ann.* 41, (1842) 26). Die Lsg. wird bei der photochemischen Zers. durch zirkulares Licht allmählich aktiviert. BYK (*Z. physik. Chem.* 49, 641; *Ber.* 37, 4696; *J. B.* 1904, 146).

$K_2CuC_4H_2O_6,3H_2O$. — Wird wie das entsprechend zusammengesetzte Natriumcupritartrat erhalten. — Blaue glänzende kleine Kristalle. Verliert sein W. bei 120°. Etwas weniger l. in W. als $Na_2CuC_4H_2O_6,2H_2O$, sonst mit denselben Eigenschaften. BULLNHEIMER u. SEITZ (*Ber.* 33, (1900) 818).

	Berechnet.	BULLNHEIMER u. SEITZ. Gefunden.
K	22.87	22.92
Cu	18.62	18.53
C	14.07	13.88
H	2.34	2.40
H_2O	15.83	15.26

E. *Kaliumkupfercyanide.* — Cu löst sich in wss. KCN, auch bei Luftabschluß, unter Entw. von Wasserstoff. BAGRATION (*J. prakt. Chem.* 31, (1844) 367); ELSNER (*J. prakt. Chem.* 37, (1846) 441). Die beim Laugen kupferhaltiger Erze mit wss. KCN gewonnene Lsg. enthält KCN,CuCN und $2KCN,Cu(CN)_2$ in wechselndem Verhältnis; mit der Dauer der Einw. auf das Erz wächst der Gehalt an KCN,CuCN; bei der Fällung des Cu aus der Lsg. durch Zn der an $2KCN,Cu(CN)_2$. Versetzt man die Lsg. mit wss. $HgCl_2$, so wird zuerst $2KCN,Cu(CN)_2$ zersetzt. L. M. GREEN (*Eng. Min. J.* 80, (1905) 927).

a) *Kaliumcuprocyanide.* — Die durch H_2S nicht fällbare Lsg. von CuCN in wss. KCN enthält Ionen $Cu(CN)_4'''$ und wahrscheinlich auch $Cu(CN)_3''$, VON GIRSEWALD (*Dissert., Zürich* 1902); TREADWELL u. VON GIRSEWALD (*Z. anorg. Chem.* 38, (1904) 92); KUNSCHERT (*Z. anorg. Chem.* 41, (1904) 359); nur Ionen $Cu(CN)_4'''$. MENSCHUTKIN (*Lehrb. analyt. Chem.* 2. Aufl. 1886, 176); VON DER FORST (*Beitr. z. Kenntn. der Doppelcyanide des Cu u. Hg, Dissert., Würzburg* 1904, 75); GROSSMANN u. VON DER FORST (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 107). — EMK. des Cu in den Lsgg. 1.130 — 0.0575 log (D : $(CN)^4$). KUNSCHERT.

α) $KCN,2CuCN,H_2O$. — 1. Schied sich aus einer schwach alkal. Lsg. von CuCN in überschüssigem wss. KCN in mehreren Jahren aus. SCHIFF u. BECCHI (*Ann.* 138, (1866) 35). — 2. Man sättigt die h. Lsg. von KCN,CuCN oder von 3KCN,CuCN mit frisch gefälltem CuCN, filtriert, läßt abkühlen und trocknet auf Thon über Calciumchlorid. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. — 3. Man kocht 10 %ige oder verdünntere Lsg. von KCN mit frisch gefälltem CuSCN, filtriert in der Siedehitze, läßt das Filtrat einen Tag stehen, saugt ab und trocknet auf Thon. Daneben entsteht Salz γ) und $2KCN,KSCN,2CuCN,{}^1/_2H_2O$. ITZIG (*Ber.* 35, (1902) 107); VON DER FORST (*Dissert.*, 28); GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 407). — 4. Man sättigt heiße KCN-Lsg. mit CuJ und

läßt kristallisieren. Die Mutterlauge gibt KCN,CuCN und dann 3KCN,CuCN. Von der Forst; Grossmann u. von der Forst (*a. a. O.*, 95). — 5. Man versetzt h. gesättigte Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ so lange mit konz. Lsg. von KCN, bis der Nd. sich eben wieder löst und läßt abkühlen. Bräunliches Kristallmehl, weniger rein als nach 2). Treadwell u. von Girsewald. — Farblose perlmutterglänzende monokline Schuppen, 4 bis 5 mm breit; oP, ∞P∞, ∞P. Schiff u. Becchi. Auch ∞P$\grave{\infty}$, vielleicht auch Klino- und Orthodomen. Lange nach der b-Achse gestreckte und nach oP tafelförmige Kriställchen, 1 bis 1.5 mm lang, 0.4 mm dick, anscheinend monoklin. Auslöschungsschiefe zur langen Kante 4°37′. Begkirch bei Itzig. Verliert bei 100° (130°, Itzig) das W. und wird porzellartig, schmilzt in höherer Temp. ohne Zersetzung, Schiff u. Becchi, unter Abscheidung von Kupfer. Itzig. Das feste Salz wird durch feuchten H_2S sofort zersetzt. Treadwell u. von Girsewald. Unl. in W., Schiff u. Becchi; 0.0594 g in 100 ccm W. von 15°, Treadwell u. von Girsewald. Durch W. allmählich, von der Forst, durch viel h. W. völlig unter Abscheidung von CuCN zersetzt. L. in wss. KCN und Ammoniak. Treadwell u. von Girsewald. Sd. NH_3 gibt ein violettes Gemenge von $CuCN,NH_3$ und $Cu(CN)_2,2NH_3$ (vgl. S. 1015, 1017). L. in Säuren unter Zersetzung. Schiff u. Becchi. Verd. Säuren zers. unter Entw. von HCN; konz. H_2SO_4 löst in der Kälte ohne Gasentwicklung; die Lsg. scheidet bei Zusatz von W. CuCN ab. Treadwell u. von Girsewald.

	Berechnet von			Schiff u.		
	Schiff u.	Becchi.	Von der Forst.	Becchi.	Itzig.	
K	39.2	14.9	14.92	15.2	15.07	15.17
2Cu	126.8	48.4	48.46	48.5	48.44	48.61
3CN	78.0	29.8	29.76			
H_2O	18.0	6.9	6.86	7.0	7.03	
$KCN,2CuCN,H_2O$	262.0	100.0	100.00			

	Treadwell u. von Girsewald.		Von der Forst. Nach 3).		4).	
K	14.91	15.09	14.46		15.39	
Cu	47.80	48.58	47.94	49.20	48.41	48.47
H_2O			7.26	6.49	7.02	7.01

Die a. a. O. angegebenen Werte für CN hat Von der Forst aus der Differenz berechnet. P.

β) 2KCN,3CuCN. — Entsteht bei Behandlung von geschmolzenem CuCN mit KOH. Rammelsberg (*Pogg.* **73**, (1848) 117).

γ) KCN,CuCN. — Von Ittner (*Beiträge z. Gesch. der Blausäure*, *Freiburg* u. *Konstanz* **1809**) zuerst beschrieben, von Gmelin (*Handb.*, 3. Aufl. **1**, 1268) und Rammelsberg (*Pogg.* **42**, (1837) 124) weiter untersucht. Vgl. a. Balard (*Compt. rend.* **19**, (1844) 909). — Cenedella (*Giorn. di Farm.* **1833**, 38; *Pharm. C.-B.* **1834**, 289) hat durch Rotglühen von getrocknetem Blut, K_2CO_3, C und dem Dest.-Rückstande des $Cu(C_2H_3O_2)_2$ blaßrote hygroskopische Prismen eines 21% W. enthaltenden Doppelsalzes bekommen. — Gefälltes CuS löst sich in wss. KCN zu diesem Salz und K_2S. Haidlen u. Fresenius. — Bei den unten angegebenen Darst.-Methoden kristallisiert zuerst Salz γ), dann das leichter lösliche ε). Rammelsberg. Von allen Kaliumcuprocyaniden am leichtesten darzustellen. Tradwell u. von Girsewald. — 1. Am besten vollkommen rein, wenn man in der Lsg. von Salz ε) CuCN löst, einen geringen Ueberschuß zusetzt und erkalten läßt. Rammelsberg. — 2. Man löst $Cu(OH)_2$ oder $2CuCN,Cu(CN)_2$ in wss. KCN und dampft zum Kristallisieren ab, Ittner, Rammelsberg, oder versetzt KCN-Lsg. mit überschüssigem CuCN. Straus (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 14). Scheidet sich bei Konzentration des Filtrats von der Darst. der Verb. α) zunächst ab. Itzig; von der Forst. Man saugt ab und trocknet gut zwischen Fließpapier. Von der Forst. Ittner hielt die Verb. für ein Cuprisalz. Bei der Lsg. wird aber CN frei. Gmelin. — 3. Man übergießt $Cu(OH)_2$ mit überschüssiger KOH und fügt unter Vermeidung von Erwärmung HCN bis zur Lsg. und vollständigen Entfärbung

zu. MONTHIERS (*J. Pharm.* [2] **11**, 257). — 4. Man fällt die Lsg. von CuCl in HCl durch KCN, versetzt das CuCN abwechselnd mit KOH, bis Curcuma gerötet wird, und mit HCN, bis der Geruch nicht mehr verschwindet, löst das weiße Pulver in viel sd. W., dampft ab und läßt erkalten. RAMMELSBERG. — 5. Man versetzt wss. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ mit KCN bis zur Lsg. des Nd. Die unter Entw. von CN entstandene Lsg. wird gewöhnlich purpurrot, durch mehr KCN und Erwärmen gelb. RAMMELSBERG. Die öfter erhaltene purpurrote Lsg. gibt mit Weinstein einen hellroten Nd., wird aber bald gelb und in der Hitze ganz farblos, worauf Weinstein weiß fällt. F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* **4**, (1833) 96). Sie entsteht öfter bei Zusammenbringen von $2CuCN,Cu(CN)_2$ mit KOH und (durch freiwillige Zers.) bräunlich gewordenem HCN, wird durch überschüssiges KOH farblos, durch HCl wieder rot, und gibt beim Verdunsten Salz ε), durch ein braunes Pulver (Paracyan?) verunreinigt. GMELIN. Die rote Fl. entsteht durch Lsg. des zuerst gebildeten Nd. in KCN, auch durch frisch bereiteten HCN, bei niedriger Temp. ohne Entw. von CN, gefriert einige Grade unter 0°, zers. sich etwas darüber sofort unter Entw. von CN und Abscheidung einer braunen M.; KOH und NH_3 bilden Doppelsalze des CuCN; H_2S entfärbt; $FeSO_4$ bläut; die Purpurfärbung scheint bei Anwendung von Erdalkalicyaniden beständiger zu sein und (wahrscheinlicher als durch B. von Ammoniumpurpurat) durch B. höherer Cyanide zu entstehen. C. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* **68**, (1856) 271). S. a. $Cu_2Fe(CN)_6$. Fügt man Cuprisalz-Lsg. zu KCN-Lsg., so löst sich der anfangs entstehende Nd., die Fl. wird unter Erhitzung rosafarben und dann unter Entw. von CN weinrot, bei fortgesetztem Zusatz fällt ein reicher kristallinischer Nd. des Salzes. Er enthält immer CuCN und etwas braune M. von der Zers. des CN durch das W. Gibt man KCN zu überschüssigem Cuprisalz, so ist der Nd. mit $2CuCN,Cu(CN)_2$ gemengt. LALLEMAND (*Compt. rend.* **58**, (1864) 751). Bei Zusatz von KCN zu Cuprisalz-Lsg. ist die B. von Salz γ) vollständig, wenn eine durch Spuren von $AgNO_3$ und KJ hervorgerufene Trübung aus AgJ gerade wieder verschwindet. BREARLEY u. JERVIS (*Chem. N.* **78**, (1898) 177). — 6. Man läßt K_2S auf CuCN oder K_2SO_4 auf das Baryumdoppelsalz wirken. E. BERGMANN (*Engl. P.* 4095 (1890); *D. R.-P.* 55152 (1889)). — 7. Aus der Mutterlauge von Salz α) fast ganz rein. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. — 8. Setzt sich aus der Mutterlauge von $4CuCN,NH_4CN,2NH_3$ zuletzt ab, wenn das Vol. durch freiwillige Verdunstung auf die Hälfte gekommen ist. FLEURENT (*Compt. rend.* **116**, (1893) 191). — 9. Entsteht bei Einw. von CuSCN auf KCN-Lsg. neben anderen Prodd. Vgl. Salz α). GROSSMANN.

Farblose, RAMMELSBERG, MEILLET (*J. Pharm. Chim.* [2] **3**, 443), MONTHIERS, blaßgelbe, ITTNER, GMELIN, durchsichtige Säulen, Nadeln und — perlmutterartige, TREADWELL u. VON GIRSEWALD — Blättchen; oft blattartig dünn und durchsichtig, bei sehr vorsichtiger und langsamer Abkühlung gleichförmiger. RAMMELSBERG. Nach RAMMELSBERG (*Pogg.* **106**, (1859) 491) monoklin, nach FLEURENT in abgestumpften Pyramiden endigende orthorhombische Prismen. Von bitterem Metallgeschmack. ITTNER. — Wird beim Erhitzen unter Verlust von wenig (wohl nur hygroskopischem) W. weiß und undurchsichtig, schmilzt dann zu einer durchsichtigen, im durchfallenden Lichte blaßblauen Fl., in der feine braunrote Teilchen schweben, die im auffallenden Lichte braunrot färben (nach RAMMELSBERG höchst fein verteiltes Cu); bei mäßigem Glühen nicht weiter zersetzt. GMELIN. Beim Erhitzen entsteht KCN, CuCN und Cu. FLEURENT. Die Zers. beginnt bei 170°. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. — Unl., FLEURENT, wl., RAMMELSBERG, in k. W. Bei der Lsg. wird teilweise CuCN abgeschieden, wodurch die Kristalle undurchsichtig werden und dann zu einem weißen Pulver zerfallen. Die Lsg. gibt beim Abdampfen Kristalle, zuerst von γ), dann von ε). RAMMELSBERG. K. W. scheidet unter Trübung der Kristalle amorphes CuCN ab, h. W.

löst. Itzig. Die wss. Lsg. reagiert alkal. und trübt sich, bei sehr großer Verdünnung in der Hitze, unter Abscheidung von CuCN. Treadwell u. von Girsewald. — Sd. W. zersetzt; l. in wss. NH_3 blau. Fleurent. L. in NH_3 farblos. Lafollye (*Compt. rend.* **74**, (1872) 1104; *Monit. scient.* [3] **2**, (1872) 857). Löst sich unverändert in wss. KCN, Treadwell u. von Girsewald, in konz. KSCN-Lsg. Grossmann. — Behandelt man die Lsg. von KCN, CuCN mit SO_2, so entsteht ein sehr beständiges Salz. Courant (*D. R.-P.* 105299 (1898)).— Säuren zersetzen. Fleurent. Stärkere Säuren in kleiner Menge fällen unter Entw. von HCN: CuCN. Gmelin, Rammelsberg. Ebenso wirken Ferri- und Stannisalze, deren Hydroxyde mitfallen. Hg-Salze fällen CuCN unter B. von Quecksilbercyaniden und einem Alkalisalze. Ittner. $Pb(C_2H_3O_2)_2$ fällt weiß, $FeSO_4$ weiß, dann gelb und hellgrün, $AgNO_2$ weiß, überschüssiges blaugrau, Cuprisalze geben hellgrünes $2Cu(CN),Cu(CN)_2$. Rammelsberg. Die Lsg. löst Ag und Au nicht, wohl aber, wenn nach Fällung von Cu durch Zn oder den elektrischen Strom $2KCN,Cu(CN)_2$ in ihr enthalten ist. L. M. Green. Alkalien wirken nicht. Ittner, Rammelsberg. Die wss. Lsg. wird durch H_2S auch bei längerer Einw. nur wenig gefällt, Ittner, Rammelsberg, mehr als die der Salze mit größerem Gehalt an Kalium. Von der Forst. In den konzentriertesten Lsgg. fällt sofort reichlich CuS, auch das feste Salz wird durch feuchtes H_2S-Gas sofort geschwärzt. Treadwell u. von Girsewald. J macht aus der Lsg. Cyan frei. Gerdy (*Compt. rend.* **16**, (1843) 25; *J. prakt. Chem.* **29**, 181). — Dient zur Ueberführung der Diazoverb. der o-Aminophenylthioglykolsäure in o-Cyanphenylthioglykolsäure. Kalle & Co. (*D. R.-P.* 184496 (1906)).

	Berechnet von Gmelin.		Monthiers.	Von der Forst.		Berechnet.	Rammelsberg. Gefunden.			
K	39.2	25.26	25.2	25.43	25.28	25.239	26.904	25.338	25.705	26.193
Cu	64	41.24	41.0	41.22	41.07	40.769	41.232	39.433	41.278	40.245
2C	24	15.46	15.6	33.35	33.65					
2N	28	18.04	18.2							
KCN,CuCN	155.2	100.00	100.0	100.00	100.00					

CN durch Differenz; die Dest. mit verd. HCl ergibt etwas zu niedrige Werte. Von der Forst. In den Nadeln wurden gefunden: 40.94, 40.62, 40.82 % Cu, in den Blättchen 41.08, 41.03, 40.88 % Cu (ber. 41.02). Trocknet man bis zur Gewichtskonstanz und erhitzt dann 2 Stdn. auf 110° bis 120°, so gehen 0.07 % Feuchtigkeit fort. Treadwell u. von Girsewald.

δ) 2KCN,CuCN. — Konnte nicht erhalten werden. Es ergibt sich stets ein Gemisch von KCN,CuCN und 3KCN,CuCN. Von der Forst. Ist jedenfalls in Lsg. vorhanden. Titriert man $CuSO_4$-Lsg. mit KCN-Lsg., bis der Nd. eben wieder in Lsg. geht, so verbraucht man auf 1 At. Cu 3.158 Mol. KCN. Treadwell u. von Girsewald.

ε) 3KCN,CuCN. — Von Gmelin entdeckt, von Rammelsberg (*Pogg.* **42**, (1837) 124) genauer untersucht. Ist wohl das Kaliumsalz der nicht darstellbaren Cuprocyanwasserstoffsäure. Von der Forst. — 1. Aus den Lsgg. unter γ) kristallisiert Salz ε) nach nach γ), meist reichlich, bei Ggw. einer größeren Menge von KCN allein. Gmelin, Rammelsberg, von der Forst. Man löst KCN,CuCN in wss. KCN und läßt kristallisieren. Treadwell u. von Girsewald. — 2. Man trägt CuCN in die Lsg. der berechneten Menge KCN ein. Von der Forst. — Farblose durchsichtige rhombische, an den scharfen Seiten abgestumpfte und mit 6 Flächen zugespitzte Säulen, Gmelin, monoklin (Messungen *Pogg.* **106**, (1859) 491), Rammelsberg, ziemlich große Oktaeder, Von der Forst. Luftbeständig, Rammelsberg, bei längerem Aufbewahren bläulich-weiß, Gmelin. Sehr zerfließlich. Treadwell u. von Girsewald (*Z. anorg. Chem.* **38**, (1904) 98). — Verknistert in der Hitze und schmilzt ohne Verlust von W. weit unter Glühhitze zu einer ähnlichen Fl. wie Salz γ), die zu einer von beigemengtem Cu rötlichweiß gefärbten M. erstarrt. Gmelin. — Ll. in W.

Rammelsberg. Die Hauptmenge des Salzes ist in Lsg. in die Ionen $[K_3]$ und $[Cu(CN)_4]'''$ gespalten. Denn: Gefrierpunktserniedrigung 0.428°, 0.3246°, 0.2276°, 0.1853°, Treadwell u. von Girsewald; 0.22°, 0.112°, 0.063°, von der Forst (*a. a. O.*, 75), Grossmann u. von der Forst (*a. a. O.*, 107); daraus ergibt sich das Molekulargewicht 90.37, 90.36, 85.90, 79.11, Treadwell u. von Girsewald, 74.9, 73.6, 65.4; von der Forst; also das Verhältnis zum wirklichen = 1 : 3.156, 3.157, 3.321, 3.605, Treadwell u. von Girsewald; = 1 : 3.8, 3.87, 4.3, von der Forst. Die Beständigkeitskonstante von $[Cu(CN)_4]'''$ ist $K = 2 \times 10^{27}$, seine freie Bildungsenergie aus den einfachen Ionen 36300 cal. Kunschert (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 359). Dissoziationsgrad 88.6, 88.6, 94.03 %. Treadwell u. von Girsewald. Aequivalente Leitfähigkeit:

v	32	64	128	256	512	1024
Δ	127.6	133.8	138.5	143.6	146.5	149

$\Delta_{1024} - \Delta_{32} = 21.4$, statt 30 bis 36, weil durch Abspaltung von KCN Dissoziationsrückgang des Komplexes eintritt. Von der Forst. Die wss. Lsgg. wird durch H_2S gar nicht gefällt. Von der Forst. H_2S zers. auch bei anhaltender Behandlung nicht das feste Salz und die konz. Lsg., fällt aber aus stark verd. Lsg. Cu, bis das Verhältnis des noch in Lsg. vorhandenen Cu zum gesamten KCN den fast konstanten Wert CuCN : KCN = 1 : 3 erreicht. Treadwell u. von Girsewald. Die w. konz. Lsg. nimmt viel Salz γ) auf. Rammelsberg. Die Lsg. fällt Cuprisalze blaßgelb (unter B. von $Cu_2(CN)_5$?). Gmelin. Rodgers. Salze des Pb, Zn, Mn fällen weiß, $FeSO_4$ gelb (an der Luft schnell grünlich), Ferrisalze CuCN und $Fe(OH)_3$ unter Entw. von HCN, Ni-Salze bläulichgrün, $AgNO_3$ bläulichweiß, grau werdend; der Nd. löst sich in überschüssigem Kaliumsalz. Rammelsberg. $HgNO_3$ gibt einen grünen Nd. Gmelin. — Kleine Mengen stärkerer Säuren zers. zu HCN und CuCN. Gmelin. Säuren und Erhitzen wirken wie auf γ). Rammelsberg.

	Rammelsberg.					Von der Forst.	
	Berechnet.	Gefunden.			Berechnet.	Gefunden.	
K	41.045	40.800	41.286	41.178	41.18	40.90	40.97
Cu	22.100	22.182	22.216	22.636	22.30	22.56	22.73

Treadwell u. von Girsewald fanden 22.60, 22.64 % Cu (ber. 22.24).

b) *Kaliumcuprocupricyanid.* $2KCN,2CuCN,Cu(CN)_2$. — 1. Man mischt eine k. 50 %ige Lsg. von $3KCN,CuCN$ mit einer konz. Lsg. von eisenfreiem $CuSO_4$, erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbade, wobei sich ziemlich reichlich Cyan entwickelt, und läßt erkalten. — 2. Man versetzt 300 ccm einer k. Lsg. von KCN,CuCN mit 1 g $FeSO_4$ in H oder Leuchtgas und filtriert darin. — Sechsseitige Domen. Straus (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 14).

		Straus.
K	18.44	18.50
Cu	44.68	44.62
CN	36.88	36.94
$K_2Cu_3(CN)_6$	100.00	100.06

c) *Kaliumcupricyanid.* $2KCN,Cu(CN)_2$. — 1. Bildet sich bei Elektrolyse von KCN mit Wechselstrom von kleiner Wechselzahl zwischen Cu-Elektroden. Brochet u. Petit (*Compt. rend.* **138**, (1904) 359, 1421; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 359). Auch bei Behandlung einer Lsg. von KCN,CuCN mit Zn oder dem elektrischen Strom. L. M. Green. — 2. Man setzt $CuSO_4$-Lsg. zu KCN-Lsg. (nicht umgekehrt), löst den gelbgrünen Nd. in wss. KCN und verdunstet. Buignet (*J. Pharm. Chim.* [3] 35, (1859) 168). — Weiße hexagonale Kristalle. L. in $^3/_4$ T. W. von 15°, in $^1/_3$ von 100°. Buignet. Die Lsg. löst Ag und Gold. L. M. Green.

d) *Kaliumcuprocyanid-Ammoniak.* $KCN,2CuCN,NH_3$. Bzw. $[Cu_2(CN)_3NH_3]K$. — Man leitet über $KCN,2Cu(CN),H_2O$, nach Verdrängung der Luft durch N, trocknes NH_3 in langsamem Strome, läßt in NH_3 erkalten und verdrängt NH_3 durch N. Die M. erwärmt sich stark und entwickelt Wasserdampf, der durch äußere Erhitzung mit Dampf entfernt wird. 7.7565 g geben 0.0598 g Gewichtsverlust;

nach 24 Stdn. unter Braunfärbung 0.0745 g Gewichtszunahme. — Läßt sich auf nassem Wege nicht darstellen. Wenn die heiße ammoniakalische Lsg. von $KCN,2Cu(CN),H_2O$ bei Luftabschluß erkaltet, fallen zuerst Kristalle von $CuCN,NH_3$, dann von KCN,CuCN. Auch Einleiten von NH_3 in die eisgekühlte Mutterlauge gibt kein besseres Resultat. (Gef. 7.43, ber. 6.53 % NH_3, gef. Cu : NH_3 etwa = 2 : 1). TREADWELL u. VON GIRSEWALD (*Z. anorg. Chem.* 39, (1904) 88).

e) *Ammoniumkaliumcuprocyanid.* $(NH_4)CN,3KCN,2CuCN$, bzw. $(NH_4)K_3[Cu_2(CN)_6]$. — Versetzt man $CuSO_4$-Lsg. bei Ggw. von NH_3 mit KCN bis zur Entfärbung, so werden auf 2 At. Cu 7 Mol. KCN verbraucht, sodaß wohl ein Salz dieser Formel mit dem komplexen Anion $[Cu_2(CN)_6]''''$ entsteht. In konzentrierteren Lsgg. erzeugt H_2S keine Fällung, in verdünnteren erst nach halbstündigem Einleiten spurenweise. Zusatz von sehr wenig mehr KCN verhindert jede Fällung. Versetzt man stark konz. $CuSO_4$-Lsg. (0.4 g Cu in 25 ccm) mit sehr starkem NH_3 bis zur Klärung, dann mit konz. KCN-Lsg. bis eben zur Entfärbung und leitet H_2S in raschem Strome ein, so färbt sich die Fl. zuerst gelb, dann orange und setzt schließlich orange gefärbte Kristalle von Rubeanwasserstoff ($C_2(NH_2)_2S_2$) ab. Wird die Lsg. mit wss. KOH versetzt, so bleibt sie bei dreiviertelstündigem Einleiten von H_2S völlig klar. TREADWELL u. VON GIRSEWALD. Vgl. a. MOHR (*Ann.* **94**, (1855) 198; **95**, (1855) 118), PARKES bei RICKETTS u. MILLER (*Notes on assaying* **1897**, 164), STEINBECK (*Z. analyt. Chem.* 8, (1869) 8, Analyse des Cu (S. 713 unten).

F. *Kaliumcuprotrithiokarbonat.* $KCuCS_3$. — Man versetzt mit überschüssigem konz. KOH bereitete CS_2-Lsg. in der Kälte tropfenweise mit konz. $CuCl_2$-Lsg., so daß erstere Lsg. im Ueberschuß bleibt, schüttelt, läßt 10 Tage bei 0° stehen, dekantiert von der rotbraunen Lsg., schlämmt mit K_2CS_3-Lsg. ab und trocknet mit A. und Ae. — Grün glänzende, oft zu Drusen vereinigte Täfelchen. So gut wie unl. in k. W. Durch h. W., wss. NH_3 und NaOH teilweise mit grünlich-gelber Farbe gelöst. Starke Essigsäure oder besser $NaHSO_3$-Lsg. in der Eiskälte entziehen das K und geben $Cu_4C_2S_7$ (vgl. S. 1024). K. A. HOFMANN u. HÖCHTLEN (*Ber.* **36**, (1903) 1146).

		HOFMANN u. HÖCHTLEN.
K	18.60	17.67
Cu	30.14	30.01
C	5.68	5.24
S	45.59	45.05
$KCuCS_3$	100.01	97.97

G. *Kaliumcyanid-Cuprotrithiokarbonat.* $2KCN,Cu_2CS_3,2H_2O$. — Man löst 4 g NH_4CuCS_3 in der Eiskälte durch 5 g reines KCN und 40 g W., versetzt das prachtvoll korallenrote Filtrat mit A. bis zur bleibenden Trübung und läßt mehrere Tage in der Kälte stehen. — Metallisch grün glänzende, blutrot durchsichtige rhombische Kristalle. Entweder schneesternähnliche Dendriten oder parallel auslöschende Prismen von starkem Pleochroismus: parallel der Prismenkante dunkelrot, senkrecht dazu undurchsichtig, oder bei vollkommener Ausbildung sechsseitige, öfter zu Rosetten vereinte optisch zweiachsige Tafeln, durch deren Hauptfläche die erste Bisektrix heraustritt. — W. und verd. Lauge wirken in der Kälte nicht, lösen beim Erwärmen allmählich mit gelber Farbe. Nach dem Befeuchten mit NaOH entsteht auf Ag ein Fleck von Ag_2S. Verd. HNO_3 entwickelt Cyanwasserstoff. K. A. HOFMANN u. HÖCHTLEN.

		HOFMANN u. HÖCHTLEN.
	Berechnet.	Gefunden.
K	19.48	19.21
C	8.95	8.51
N	7.00	7.19
Cu	31.64	30.94
S	23.93	22.81

H. *Kaliumcyanidrhodanid-Cuprocyanid.* $2KCN,KSCN,CuCN,\frac{1}{2}H_2O$. — Muß als Kaliumsalz der komplexen Cuprorhodanocyanwasserstoffsäure aufgefaßt werden. ITZIG. — 1. Entsteht neben $KCN,2CuCN,H_2O$ und KCN,CuCN bei Einw. von CuSCN auf KCN-Lsg. GROSSMANN. Man konzentriert das Filtrat von der Darst. des

KCN,2CuCN (S. 1103) stark auf dem Wasserbade bis zur Erstarrung, preßt noch warm auf Thon und trocknet. ITZIG (*Ber.* 35, (1902) 108). — 2. Man löst käufliches CuCN (1 Mol.) in wss. KCN (2 Mol.), fügt KSCN (1 Mol.) zu und dampft zur Kristallisation. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* 37, (1903) 408). — Farblose Nadeln. GROSSMANN. Kristallinische M., u. Mk. sehr feine Nädelchen. Sll. in k. W. Die Lsg. gibt bei vorsichtigem Zusatz von $CuSO_4$ zuerst einen hellgelben, dann braunen und blauschwarzen Nd. Wenig $HgCl_2$ fällt eine kristallinische M., ll. in w. W. (siehe bei Hg); überschüssiges $HgCl_2$ einen hellgelben amorphen Nd., unl. in Wasser. ITZIG.

	Berechnet.	ITZIG. Gefunden.		GROSSMANN. nach 2)
K	37.06	37.53	37.56	36.98
S	9.82	10.07		9.61
Cu	19.45	18.72	18.49	18.95
H_2O	2.76	1.96		

KCN,2KSCN,2CuCN. — Wurde nicht erhalten. Aus der Lsg. von KCN,CuCN in konz. KSCN scheidet sich beim Erkalten das unveränderte KCN,CuCN wieder ab. GROSSMANN.

J. *Kaliumrhodanid-Cuprocyanid.* 3KSCN,2CuCN. — Man löst Cu(CN) in sehr konz. wss. KSCN. Die Menge der Bestandteile ist gleichgültig. — Farblose luftbeständige lange rhombische Tafeln. W. scheidet CuCN ab. GROSSMANN.

	Berechnet.	GROSSMANN. Gefunden.		
K	24.97	25.86	25.60	
S	20.43	20.02	20.12	20.19
Cu	27.03	27.25	27.37	27.61

K. *Kaliumcuprorhodanid.* 6KSCN,CuSCN. — Man dunstet eine Lsg. von 18 g CuSCN in KSCN (85 bis 90 g in 50 ccm W.) in der Luftleere ein. — Glasglänzende Prismen. Zerfließlich. W. zers. zu CuSCN. THURNAUER (*Ber.* 23, (1890) 770).

	Berechnet.	THURNAUER. Gefunden.
K	33.28	32.06
Cu	8.99	8.89
S	31.86	31.56
N	13.94	13.87

Ist ein Gemenge. WELLS u. R. T. ROBERTS (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 263).

L. *Kaliumcuproacetylidchloride.* a) $2(KCl,4CuCl),C_2H_2$. — 1. Man wäscht die Verb. b) mit A. von 85° und von 95° Stärke, schüttelt dann mit Ae., saugt ab, wäscht mit A. und Ae. und trocknet in trocknem C_2H_2. Der erste Waschalkohol wird lebhaft purpurrot. Der Ae. löst CuCl in Spuren und C_2H_2. CHAVASTELON (*Compt. rend.* 130, (1900) 1764). — 2. Man löst die Verb. b) in der dort angegebenen sauren Lsg. von CuCl in KCl bei Luftabschluß, kühlt die bei 22° gesättigte Lsg. auf 13° ab oder schüttelt sie mit Kristallen der Verb. b) und verfährt im übrigen wie bei 1). CHAVASTELON. Vgl. a. Verb. b). — 3. Eine gelbe kristallinische Verb. [für die a. a. O. keine Zus. angegeben ist] entsteht, wenn man C_2H_2 Blase für Blase durch die k. Lsg. von CuCl in wss. KCl leitet, vor $Cu_2O,2CuCl,C_2H_2$. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] 9, (1866) 388). Ist bei fortgesetztem Einleiten von C_2H_2 in die saure Lsg. diese gelbe Verb. vollständig in die farblose b) übergegangen, und verdrängt man bei gewöhnlicher Temp. C_2H_2 durch CO_2, so verwandelt sich die Verb. b) allmählich wieder in a). CHAVASTELON (*Compt. rend.* 130, (1900) 1636). — Gelbe mkr. Nadeln mit sehr schwacher Dissoziationsspannung bei gewöhnlicher Temp., so daß sie in CO_2 getrocknet werden können. W. gibt $Cu_2O,2CuCl,C_2H_2$. NH_3 führt in Cuproacetylid über. Leichter l. als b) in verd. HCl. CHAVASTELON.

	Berechnet.	CHAVASTELON. Gefunden.
KCl	15.4	15.8
Cu	52.3	52.0
Gesamt-Cl	36.8	37.1
Vol.-% C_2H_2	2317	2287

b) $KCl,4CuCl,C_2H_2$. — Man leitet in eine gesättigte Lsg. von CuCl und KCl in verd. HCl sehr schnell oder lange Zeit langsam C_2H_2, saugt ab, wäscht mit verd. HCl (1:10), preßt zwischen Fließpapier ab und trocknet in C_2H_2. Zur Herst. der Lsg. reduziert man in CO_2 eine 10% $CuCl_2,2H_2O$, 20% KCl und 5% konz. HCl enthaltende Lsg. durch Cu, filtriert überschüssiges Cu warm in CO_2 ab, kühlt ab und filtriert. Bei langsamem Einleiten des C_2H_2 wird die Lsg. zuerst gelb und setzt Kristalle von a) ab. CHAVASTELON (a. oben a. O.). Bei jeder Menge von C_2H_2 entsteht in der sauren Lsg. zunächst b), das sofort in a) übergeht, bei Ueberschuß von C_2H_2 aber zurückgebildet wird. In den gelben über a) und b) stehenden Fll. entspricht das Gleichgewicht für die mit a) gesättigte Lsg. 25% verbundenem CuCl, für die mit b) gesättigte 20%. Die B. der Verbb. a) und b) ist an die anfängliche Entstehung von $2CuCl,C_2H_2$ gebunden. Wirft man Kristalle dieser Verb. in die ursprüngliche Lsg., so wird sie gelb und scheidet bei Ueberschuß der Kristalle nach Abkühlung der Lsg. von 22° auf 13° Verb. a) ab. CHAVASTELON (*Compt. rend.* **131**, (1900) 49). Eine neutrale gesättigte Lsg. von CuCl in 20%ig. KCl-Lsg. gibt die Verb. a) sowie farblose Kristalle von $2CuCl,C_2H_2$ und b). In der mit $^2/_3$ W. verd. Lsg. wird b) in a) übergeführt und $2CuCl,C_2H_2$ teilweise in purpurviolettes $Cu_2O,2CuCl,C_2H_2$ dissoziiert. Beide Erscheinungen gelten für langsames Einleiten von C_2H_2. Im übrigen vgl. die Verb. $Cu_2O,2CuCl,C_2H_2$ auf S. 1033. CHAVASTELON (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1490). — Farblose orthorhombische Kristalle von ähnlichen Eigenschaften wie a). Ae. löst die Hälfte des C_2H_2 (vgl. a)). CHAVASTELON (Quelle wie bei a)).

	Berechnet.	CHAVASTELON. Gefunden.
KCl	15.06	15.6
Cu	50.9	50.5
Gesamt-Cl	35.8	35.1
Vol.-% C_2H_2	4514	4489

M. *Kaliumcuproacetylidbromid.* — Man sättigt die Lsg. von CuBr in wss. KBr sehr langsam mit C_2H_2. — Kastanienrot. BERTHELOT.

N. *Kaliumcuproacetylidjodid.* — Entsteht zuerst (vgl. S. 1037, oben), wenn man C_2H_2 sehr langsam in eine k. Lsg. von CuJ in wss. KJ leitet. — Orangegelber Nd. BERTHELOT.

Kupfer und Rubidium.

A. *Rubidiumcupritetrasulfid.* $RbCuS_4$. — 1. Aus NH_4CuS_4 und RbOH. Man versetzt die Lsg. von 2 g $(NH_4)CuS_4$ in 6 ccm 2-n.NaOH-Lsg. und 5 ccm W. bei Zimmertemp. mit einer Lsg. von 2 g RbOH in 20 ccm W., filtriert von einer kleinen Menge eines dunklen Nd. durch ein Faltenfilter, verrührt das Filtrat unter Eiskühlung mit 100 ccm A., wäscht mit A. unter Dekantieren, saugt ab und trocknet in der Luftleere über H_2SO_4. — 2. Aus $NaCuS_4$ und RbOH. Man verreibt 3 g Cu_2O mit 50 ccm Na_2S_5-Lsg. (aus 5-n.NaOH-Lsg.), versetzt das Filtrat mit der Lsg. von 6 g RbOH in 30 ccm W. und fällt durch A. — Dunkelrote, dem Kaliumsalz (S. 1085) ähnliche, aber etwas gelbstichigere mkr. Kristalle. Ueber die Eigenschaften vgl. a. $HCuS_4$ (S. 823). BILTZ u. HERMS (*Ber.* **40**, (1907) 978).

		BILTZ u. HERMS. nach 1)		nach 2)
Rb	30.8	30.8	31.6	
Cu	22.9	22.8	22.3	
S	46.3	46.9	45.8	45.3
$RbCuS_4$	100.0	100.5	99.7	

B. *Schwarzes Rubidiumcupripolysulfid.* $Rb_2Cu_3S_{10}$. *Bzw.* $2RbCuS_4,CuS_2$. — Aus NH_4CuS_4 und RbOH bei der Fällung mit wenig A. Man versetzt

eine filtrierte Lsg. von 2 g NH_4CuS_4 in 6 ccm 2-n. NaOH und 24 ccm W. mit einer Lsg. von 2 g RbOH in 10 ccm W., filtriert von einem braunen Nd. ab und setzt vorsichtig (vgl. S. 1085) A. zu. — Schwarzbraune glitzernde Kristalle, die sich gegen W. und Säuren wie das Kaliumsalz (S. 1086) verhalten. BILTZ u. HERMS (*Ber.* **40**, (1907) 985).

		BILTZ u. HERMS.			
Rb	25.0	23.7	23.5	23.6	23.9
Cu	28.0	29.0	29.1	28.9	28.5
S	47.0	45.7	45.9	45.9	
$Rb_2Cu_3S_{10}$	100.0	98.4	98.5	98.4	

Das Defizit gegen 100 % ist durch beigemengte O-haltige Verbb. zu erklären. BILTZ u. HERMS.

C. *Rubidiumcuprisulfat.* $Rb_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$. — Entsteht schwerer als das Cäsium-, leichter als das Kaliumdoppelsalz aus den gemischten Lsgg. der Komponenten. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 400). — Blaßgrünlichblaue, tafelförmige bis kurzprismatische monokline Kristalle. TUTTON. Hellblaue Prismen, oft mit undurchsichtigen Teilen. PERROT (*Arch. phys. nat.* [3] **25**, (1891) 677). Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7490 : 1 : 0.5029; β = 105°18'; Kombination von c{001}, p{110}, q{011}, r{20$\bar{1}$}, o{111}, w{$\bar{1}$11}, u. a. (110) : (1$\bar{1}$0) = *71°44'; (110) : (001) = *77°39'; (011) : (001) = *25°54'; ($\bar{2}$01) : (001) = 63°30'; (111) : (001) = 34°31'; (001) : ($\bar{1}$11) = 44°31'; (111) : (010) = 34°31'; (11$\bar{1}$) : (010) = 65°8'; ($\bar{2}$01) : (110) = 52°50'. Vollkommen spaltbar nach r. TUTTON. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 529). a : b : c = 0.750184 : 1 : 0.499957, β = 105°24'18''. PERROT. $D._4^{20}$ 2.5699. Brechungsindex β für Natriumlicht 1.4906. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 437; wo auch näheres über spezifische Refraktion und Dispersion). $D.^{15}$ 2.58. PERROT. Das Salz hat den gewöhnlichen Typus der Doppelsalze der Mg-Reihe mit 6 Mol. H_2O. BUNSEN u. KIRCHHOFF (*Pogg.* **113**, 337; *J. B.* **1861**, 180). Der Isomorphismus ist aber nicht so vollständig wie bei den Salzen des Zn, Mg, Ni, Co, Cd. PERROT. 1 l W. löst bei 25° 102.8 g wasserfreies Salz, oder 1 l enthält 0.241 g Mol. LOCKE (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 459). Die wss. Lsg. läßt beim Kochen nicht (wie die des $K_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$) basisches Salz fallen. PERROT.

	Berechnet.	TUTTON. Gefunden.
CuO	14.82	14.93
SO_3	30.02	30.01

D. *Rubidiumcuprothiosulfate.* a) $Rb_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,2H_2O$. — Man fügt die Lsg. von 1 Mol. $CuSO_4$ zu der von 1 Mol. $Rb_2S_2O_3$, läßt die grüne Fl. in einer damit gefüllten Stöpselflasche stehen, schüttelt, wenn die kristallinischen Abscheidungen beginnen, mehrmals stark um, saugt ab und wäscht mit k. W. — Intensiv gelbes sehr unbeständiges kristallinisches Pulver. Warmes W. scheidet CuS ab. EGGELING (*Zur Kenntnis der Thiosulfatdoppelsalze, Dissert., Breslau* **1906**, 38); J. MEYER u. EGGELING (*Ber.* **40**, (1907) 1357).

	Berechnet.	MEYER u. EGGELING. Gefunden.	
Rb	30.6	30.38	30.83
Cu	22.79	22.24	22.06
S	22.98	22.46	22.78

b) $2Rb_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,2H_2O$. — Aus 1 Mol. $CuSO_4$ und 2 Mol. $Rb_2S_2O_3$. Die Lsg. wird gelb. — Eigenschaften wie a), etwas beständiger. EGGELING; J. MEYER u. EGGELING.

	Berechnet.	MEYER u. EGGELING. Gefunden.	
Rb	40.61	39.95	40.22
Cu	15.12	14.90	15.36
S	22.87	23.01	22.98

c) $3Rb_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,2H_2O$. — Aus 1 Mol. $CuSO_4$ und 3 Mol. $Rb_2S_2O_3$. Die Lsg. wird farblos. — Weiße federförmige Kristalle. Haltbar. Heißes W. zersetzt. EGGELING; J. MEYER u. EGGELING.

	Berechnet.	Meyer u. Eggeling. Gefunden.
Rb	45.59	45.77
Cu	11.32	11.21
S	22.82	23.23

E. *Rubidiumcuprifluorid.* $RbFl,CuFl_2$. — Man trägt $CuCO_3$ in überschüssigen HFl ein, so lange noch Lsg. erfolgt, sättigt nicht ganz mit Rb_2CO_3 unter Umrühren ab, filtriert, wäscht mit verd. A. und trocknet. — Weißblaues, dem Kaliumsalz (S. 1093) ähnliches Pulver, das vielleicht etwas hygroskopisch ist. v. Helmolt (*Z. anorg. Chem.* **3**, (1893) 146).

		v. Helmolt.
Rb	41.46	40.29
Cu	30.73	29.53
Fl	27.81	
$RbFl,CuFl_2$.	100.00	

F. *Rubidiumcuprichlorid.* $2RbCl,CuCl_2$. a) *Wasserfrei.* — Durch Eindampfen der gemischten Lsgg. der Komponenten erhält man schöne rote Kristalle, beim Vermischen der Lsgg. in konz. HCl einen Nd. Godeffroy (*Ber.* 8, (1875) 11). Keine näheren Angaben.

b) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Aus den Komponenten. — D. 2.895. Ditetragonal bipyramidal. a : c = 1 : 0.7441. Rhombendodekaeder ähnliche Kombination von o{111} und a{100}. Zwillinge nach o. (111):(1$\bar{1}$1) = 61°54′; (111):($\bar{1}\bar{1}$1) = *93°18′; (111):($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) = 6°36′. Wyrouboff (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 127). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 356).

G. *Rubidiumcuprocyanide.* — 3RbCN,CuCN und 2RbCN,CuCN konnten nicht erhalten werden. Die mit den entsprechenden Mengen der Komponenten angesetzten Lsgg. werden stets stark zers. und geben nur sehr wenige Kristalle, die vielleicht auf 2RbCN,CuCN hindeuten. Von der Forst.

a) 2RbCN,3CuCN. — Man erhitzt eine mit HCN versetzte Lsg. von Rb_2CO_3 zum Sieden, sättigt mit CuJ, filtriert schnell vom überschüssigen CuJ, läßt abkühlen, filtriert schnell und befreit schnell von der Mutterlauge. — Kleine oktaedrische Blättchen. Wl. in W. Reines W. scheidet CuCN ab. Von der Forst (*Beitr. z. Kenntn. der Doppelcyanide des Cu u. Hg, Dissert., Würzburg* **1904**, 43); Grossmann u. von der Forst (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 98).

	Berechnet.	Von der Forst. Gefunden.	
Rb	34.73	34.62	34.67
Cu	38.79	38.54	39.00

Die a. a. O. angegebenen Zahlen für CN sind, ebenso wie bei b), berechnet. P.

b) RbCN,CuCN. — Man rührt 51.1 g Rb_2CO_3 und 20 g CuCN zu einem dünnen Brei an, behandelt unter Eiskühlung mit 12 %ig. wss. HCN, filtriert die gelbliche Lsg. vom Ungelösten, konzentriert bei 100° bis zur Hälfte, läßt bis zum nächsten Tage stehen und trocknet. Das Filtrat gibt verschiedene Kristallisationen von derselben Zus. — Farblose durchsichtige rhombische Tafeln (nähere kristallographische Angaben von Hülsewig *a. a. O.*). W. scheidet CuCN ab. Von der Forst (*a. a. O.*, 41); Grossmann u. von der Forst (*a. a. O.*, 100).

	Berechnet.	Von der Forst. Gefunden.	
Rb	42.47	42.28	42.72
Cu	31.63	31.92	31.31

Kupfer und Cäsium.

A. *Cäsiumcupritetrasulfid.* $CsCuS_4$. — 1. Aus NH_4CuS_4 in der Lsg. in NaOH durch CsOH. Man versetzt die filtrierte Lsg. von 1 g $(NH_4)CuS_4$ in 5 ccm

2-n.NaOH-Lsg. mit 20 ccm A. und gleich darauf (sonst tritt Zers. ein) mit 10 ccm n.CsOH-Lsg., rührt unter Eiskühlung, wobei der gelbe Nd. rot wird und sich gut absetzt, wäscht mit A. unter Dekantieren, saugt ab und trocknet in der Luftleere über H_2SO_4. Ausbeute theoretisch. — 2. Aus $NaCuS_4$ und CsOH. Man verreibt 0.8 g Cu_2O mit 30 ccm Na_2S_5-Lsg. (aus 5-n.NaOH-Lsg.), fällt das Filtrat mit einer Lsg. von 2.5 g CsOH in 30 ccm W. und rührt mit A. unter Eiskühlung. Das Prod. ist nicht ganz rein. — 3. Aus $K_3Cu_2S_9O_2$ durch CsOH. Man versetzt eine Lsg. von 1 g $K_3Cu_2S_9O_2$ in 20 ccm W. mit einer Lsg. von 1 g CsOH in 10 ccm W. und gibt zum Nd. die gleiche bis doppelte Menge A. — U. Mk. gelbrote bis ziegelrote kleine Prismen. Swl. in W. und A. BILTZ u. HERMS (*Ber.* **40**, (1907) 978).

		BILTZ u. HERMS.				
		Nach 1).		2)		3)
Cs	40.9	40.9		40.5	39.7	
Cu	19.6	19.7	19.8	18.4	18.4	19.8
S	39.5	39.9		41.0	40.8	
$CsCuS_4$	100.0	100.5		99.9	98.9	

B. *Cäsiumcuprisulfat.* $Cs_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$. — Bildet sich aus den Komponenten leichter als das Rubidium- und Kaliumdoppelsalz. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **63**, (1893) 403). — Hat den Typus der gewöhnlichen Alkalidoppelsulfate. BUNSEN u. KIRCHHOFF (*Pogg.* **113**, 337; *J. B.* **1861**, 180). Blaßgrünlichblaue vollkommen durchscheinende mehr oder weniger pyramidale Kristalle. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7429 : 1 : 0.4946; β = 106°10′. Beobachtete Formen: p{110}, q{011} vorherrschend; r{20$\bar{1}$}, o{11$\bar{1}$}, c{001} u. a. (110) : (1$\bar{1}$0) = *71°0′; (110) : (001) = *76°54′; (011) : (001) = *25°24′; (110) : (20$\bar{1}$) = 53°0′; ($\bar{2}$01) : (001) = 63°50′; ($\bar{1}$11) : (001) = 44°22′; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 49°16′. Vollkommen spaltbar nach r. TUTTON. GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 531). $D._4^{20}$ 2.8540. Brechungsindex β für Natriumlicht 1.5061. TUTTON (*J. Chem. Soc.* **69**, (1896) 441; wo auch Näheres über spezifische Refraktion und Dispersion). 1 l W. löst bei 25° 460.0 g wasserfreies Salz, oder 1 l enthält 0.882 g-Mol. LOCKE (*Am. Chem. J.* **27**, (1902) 459).

	Berechnet.	TUTTON. Gefunden.
CuO	12.56	12.37
SO_3	25.42	25.62

C. *Cäsiumcuprothiosulfat.* $Cs_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,2H_2O$. — Aus 1 Mol. $CuSO_4$ und 3 Mol. $Cs_2S_2O_3$ wie das Rubidiumsalz (α). Entsteht auch bei den Verhältnissen 1 : 1 (β) und 1 : 2 Mol. (γ), aber weniger schön. Weiße Salze sind nicht zu erhalten. Farbenumschläge der Lsgg. wie bei den Rubidiumsalzen. — Gelbe Kriställchen, ll. in W. unter Zersetzung. EGGELING (*Zur Kenntnis der Thiosulfatdoppelsalze, Dissert., Breslau* **1906**, 54); J. MEYER u. EGGELING (*Ber.* **40**, (1907) 1361).

	Berechnet.	MEYER u. EGGELING. Gefunden. α	β	γ
Cs	40.72	40.33	41.18	41.03
Cu	19.47	19.63	19.90	19.94
S	19.63	19.53	20.20	18.70

β) und γ) waren durch geringe Zers. leicht braun gefärbt. EGGELING.

D. *Cäsiumcuprochloride.* a) CsCl,2CuCl. — Man erhitzt dünne Lsgg. von $CuCl_2$ und überschüssigem CsCl mit Kupferdraht und genügend HCl, um die B. basischer Salze zu verhindern und kühlt, nachdem das $CuCl_2$ zum größten Teile in CuCl verwandelt ist, zur Kristallisation ab. — Sehr dünne weiße Prismen, die beim Trocknen auf Papier gelblich werden. WELLS (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **47**, 96; *Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 306). S. a. die vergleichende Uebersicht analoger Salze bei WELLS (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 389).

		WELLS.	
Cs	36.29	36.93	36.37
Cu	34.64	34.33	34.17
Cl	29.07	28.94	28.87
CsCl,2CuCl	100.00	100.20	99.41

b) 3CsCl,2CuCl. — Man verfährt wie bei a) unter Verwendung konzentrierterer Lsgg. Die Bedingungen zur Darst. liegen zwischen weiten Grenzen. — Dünne rektanguläre farblose stark glänzende Tafeln, bei konzentrierterer Lsg. von CsCl leistenförmige Kristalle mit spitzen Enden. Während des Trocknens wird die Oberfläche gelb. Umkristallisieren aus W. gibt $CsCl,CuCl_2$. WELLS.

		WELLS.		
		1)	2)	3)
Cs	56.72	56.81	56.66	56.84
Cu	18.05	17.95	17.89	17.84
Cl	25.23	25.03	25.08	25.13
3CsCl,2CuCl	100.00	99.79	99.63	99.81

1) und 2) rektanguläre Tafeln; 3) leistenförmige Kristalle.

c) $3CsCl,CuCl,H_2O$. — Man läßt annähernd oder ganz gesättigte Lsgg. von CsCl, die verhältnismäßig wenig CuCl enthalten (vgl. a), abkühlen. — Blaßgelbe prismatische Kristalle von weniger strahlendem Glanze als b), häufig mehrere cm lang. Schwer frei von b) und CsCl zu erhalten. WELLS.

		WELLS.		
		1)	2)	3)
Cs	64.10	64.77	65.06	64.09
Cu	10.20	9.38	9.42	10.04
Cl	22.81	22.70	22.83	
H_2O	2.89			
$3CsCl,CuCl,H_2O$	100.00			

3) einzeln aus der Mutterlauge ausgesuchte und zwischen Fließpapier getrocknete Kristalle.

E. *Cäsiumcuprichloride.* a) $CsCl,CuCl_2$. — 1. Man versetzt CsCl-Lsg. mit $CuCl_2$-Lsg. (in weiten Grenzen) bis zur Sättigung mit $CuCl_2$ und kristallisiert event. aus W. um. WELLS u. DUPEE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] 47, (1894) 391; *Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 300). — 2. Entsteht jedenfalls bei Zusatz von wenig CsCl zur Lsg. von Cuprisalz in HCl. MEERBURG u. FILIPPO (*Chem. Weekblad* 2, 641; *C.-B.* 1905, II, 1466). — 3. Man kristallisiert 3CsCl,2CuCl aus W. um. WELLS u. DUPEE. — Tief granatrote, im auffallenden Lichte schwarze, dünne hexagonale Prismen mit Pyramidenendigung. WELLS u. DUPEE. Außer Nadeln sechsseitig prismatische lange stark polarisierende Kristalle. MEERBURG u. FILIPPO.

		WELLS u. DUPEE.		
Cs	43.89	43.67		43.58
Cu	20.96	21.16	21.17	21.06
Cl	35.15	35.25	35.22	35.00
$CsCl,CuCl_2$	100.00	100.08		99.64

b) $3CsCl,2CuCl_2,2H_2O$. — Bei gewöhnlicher Temp. aus den Lsgg. der berechneten Mengen. Warme oder zu konz. Lsgg. geben die Salze a) und c, α). — Tiefbraune große trikline Kristalle, kleinere und Bruchstücke viel heller, Pulver gelb. Bei gewöhnlicher Temp. ziemlich beständig, verliert nach längerer Zeit an der Luft den Glanz. Bei 100° wasserfrei. WELLS u. DUPEE.

		WELLS u. DUPEE.		
Cs	49.23		49.36	48.96
Cu	15.67	15.68	15.90	15.74
Cl	30.66	30.84	29.90	30.69
H_2O	4.44	4.22	4.38	4.38
$3CsCl,2CuCl_2,2H_2O$	100.00		99.54	99.80

c) $2CsCl,CuCl_2$. α) *Wasserfrei.* — 1. Entsteht bei Zusatz von nicht zu wenig CsCl zur Lsg. von Cuprisalz in HCl. MEERBURG u. FILIPPO. —

2. Als Nd. beim Vermischen der Lsgg. der Komponenten in konz. HCl. GODEFROY (*Pharm. Z. Russl.* 1875, 35; *Ber.* 8, 9; *J. B.* 1875, 193). — 3. Aus 50 g CsCl und 5 bis 25 g $CuCl_2,2H_2O$. Aus W. umzukristallisieren, wenn sich gleich beim Abkühlen Kristalle ausscheiden. Bei größerer Verdünnung kristallisieren die wasserhaltigen Salze b) und c, β). WELLS u. DUPEE. — Gelbe orthorhombische Prismen, häufig mehrere cm lang und mehrere mm dick, oft zu flachen Büscheln zusammengewachsen. WELLS u. DUPEE. Mkr. Kristalle. MEERBURG u. FILIPPO. Sll. in W. und verd. HCl. Die Lsg. gibt beim Eindampfen wieder Kristalle des Doppelsalzes. GODEFFROY. Geht durch wenig $CuCl_2$ in a) über. MEERBURG u. FILIPPO.

			WELLS u. DUPPE.		
Cs	56.42		56.33	56.14	56.18
Cu	13.46	13.52	13.45	13.47	13.48
Cl	30.12	30.07	29.99	30.04	30.03
$2CsCl,CuCl_2$	100.00		99.77	99.65	99.69

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Bei freiwilliger Verdunstung von Lsgg. der nahezu theoretischen Mengen. Bei Sommertemp. schwer darstellbar, da leicht α) entsteht. Man preßt schnell zwischen Papier ab. — Blaugrüne durchsichtige Kristalle, die an der Luft unter Abgabe von W. hellgelb werden. WELLS u. DUPEE.

		WELLS u. DUPEE.
Cs	52.40	51.28
Cu	12.50	12.53
Cl	28.00	
H_2O	7.10	7.20
$2CsCl,CuCl_2,2H_2O$	100.00	

F. *Cäsiumcupribromide.* — Wasserhaltige Salze konnten nicht dargestellt werden. a) $CsBr,CuBr_2$. — Man bringt die Lsg. von 70 g $CuBr_2,2H_2O$ und 50 g CsBr in 200 ccm W. zur Kristallisation. Das Salz bildet sich, bis die Lsg. mit $CuBr_2$ gesättigt ist. — Dunkle, undurchsichtige, kurze, hexagonale, an den Enden zusammengewachsene Kristalle mit bronzefarbenem Reflex, gepulvert fast schwarz. Beim Umkristallisieren aus W. entsteht b). WELLS u. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* 5, (1894) 304; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 47, 95).

			WELLS u. WALDEN.	
Cs	30.48	29.93	29.09	
Cu	14.53	14.72	15.09	14.73
Br	54.99	55.09	54.96	
$CsBr,CuBr_2$	100.00	99.74	99.14	

b) $2CsBr,CuBr_2$. — 1. Man bringt die Lsg. von 5 bis 70 g $CuBr_2,2H_2O$ und 50 g CsBr zur Kristallisation. — 2. Man kristallisiert Salz a) aus W. um. — Schwarze undurchsichtige orthorhombische Kristalle mit grünlichem Ton, gepulvert schwarz. Bei Ueberschuß von CsBr 5 bis 10 mm lange Prismen, meist gruppenweise parallel angeordnet, bei viel $CuBr_2$ kleine kurze Kristalle. WELLS u. WALDEN.

		WELLS u. WALDEN.						
		1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)
Cs	40.96	40.80		40.75	40.88		41.11	
Cu	9.77	9.46	9.68	9.74	9.69	9.78	9.69	10.00
Br	49.27	49.38		48.97	48.95	49.40		
$2CsBr,CuBr_2$	100.00	99.64		99.46	99.52			

Bei der Darst. der Proben 1) bis 5) wurden die Mengen $CuBr_2,2H_2O$ schrittweise von 5 auf 46 g erhöht bei konstant 50 g CsBr und wuchs das Vol. der Lsg. von 100 bis 150 ccm. Probe 6) ist aus W. umkristallisiert, Probe 7) durch Umkristallisieren von a) dargestellt. WELLS u. WALDEN.

G. *Cäsiumcuprocyanide.* — Ob $3CsCN,CuCN$ existiert, ist zweifelhaft. VON DER FORST.

a) 2CsCN,3CuCN. — Man behandelt 20 g Cs_2CO_3 mit der entsprechenden Menge CuCN und HCN unter Kühlung und verdunstet die etwas eingeengte Fl. im Vakuumexsikkator. Nach etwa 8 Tagen beginnen Kristalle sich am Boden abzusetzen. Man filtriert und trocknet zwischen Fließpapier. — Vier- und sechsseitige würfelförmige Kristalle. W. löst fast nicht und zers. nicht. VON DER FORST (*Beitr. z. Kenntn. der Doppelcyanide des Cu u. Hg, Dissert., Würzburg* **1904**, 45); GROSSMANN u. VON DER FORST (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 98).

	Berechnet.	VON DER FORST. Gefunden.
Cs	45.30	45.88
Cu	32.51	32.66

Der a. a. O. angegebene Wert für CN ist, wie bei den anderen Salzen, aus der Differenz berechnet. P.

b) CsCN,CuCN,$1^1/_2H_2O$. — Die sirupöse Mutterlauge von a) ist nach einem Tage von Kristallen durchsetzt. Sie werden mit der Pinzette herausgenommen und zwischen Fließpapier gepreßt. — Wasserklare Nadeln. Luftbeständig. Wird beim Entwässern weiß und undurchsichtig. W. scheidet CuCN ab. VON DER FORST; GROSSMANN u. VON DER FORST.

	Berechnet.	VON DER FORST. Gefunden.
Cs	48.22	48.84
Cu	23.08	22.81
H_2O	9.79	9.34

c) 2CsCN,CuCN,H_2O. — Die sirupöse Mutterlauge von a) gibt nach längerem Stehen im Exsikkator Kristalle dieser Verb. Sie werden abgesaugt und zwischen Fließpapier gepreßt. — Farblose luftbeständige Blättchen. Verliert beim Erhitzen den Glanz und wird undurchsichtig. L. in Wasser. VON DER FORST; GROSSMANN u. VON DER FORST (*a. a. O.*, 105).

	Berechnet.	VON DER FORST. Gefunden.	
Cs	62.46	62.12	62.36
Cu	14.95	15.00	15.10
H_2O	4.23	4.68	4.77

H. *Cäsiumcuprorhodanid.* CsSCN,CuSCN. — Man löst CuSCN in k. gesättigter CsSCN-Lsg. und verdampft zur Kristallisation. Scheidet sich neben CsSCN ab, sodaß mehr von diesem nicht in das Doppelsalz eingeführt werden kann. Lsgg., die nicht völlig mit CsSCN gesättigt sind, enthalten die Verb. auch, lassen aber beim Verdünnen leicht CuSCN fallen. — Farblose glänzende Prismen, zuweilen parallel zu massigen Gruppen von 4 bis 5 cm Länge und 1 bis 2 mm Dicke vereinigt. Luftbeständig. W. scheidet CuSCN ab. R. T. ROBERTS bei H. L. WELLS (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 262). Vgl. a. 3CsSCN,$Ba(SCN)_2$,2CuSCN (S. 1147).

		ROBERTS. 1)	2)	3)	4)	5)
CsSCN	61.13	60.50	60.41	60.71	61.13	61.69
CuSCN	38.87	38.69	38.53	38.89		38.47
CsSCN,CuSCN	100.00	99.19	98.94	99.60		100.16

5) von WELLS dargestellt und analysiert.

Kupfer und Lithium.

A. *Lithiumcuprosulfit.* $Li_2SO_3,Cu_2SO_3,2H_2O$. — Man kocht $Cu_2SO_3,CuSO_3$, $2H_2O$ mit konz. Lsg. von $LiHSO_3$ und wäscht mit W., A. und Aether. ÉTARD (*Compt. rend.* **95**, (1882) 138).

B. *Lithiumcuprisulfat.* — Scheint nicht zu existieren. RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1848**, 385; *J. B.* **1847/48**, 394). Ueber das Verhalten des Systems $H_2O : CuSO_4 : Li_2SO_4$ bei 30° vgl. SCHREINEMAKERS (*Chem. Weekbl.* **5**, (1908) 465).

C. *Lithiumcuprothiosulfate.* — Setzt man $CuSO_4$-Lsg. zu $Li_2S_2O_3$-Lsg., so wird sie zuerst entfärbt, dann gelb und schließlich grün. Die vermutlich entstandenen Doppelsalze sind nicht beständig und können nicht in fester Form erhalten werden, sondern zers. sich schon in der Kälte in CuS, $CuSO_4$, Li_2SO_4 und SO_2. Auch eine gesättigte Lsg. von frisch dargestelltem CuJ in konz. Lsg. von $Li_2S_2O_3$ liefert in der Luftleere über H_2SO_4 nur Zersetzungsprodukte. EGGELING (*Zur Kenntnis der Thiosulfatdoppelsalze, Dissert., Breslau* **1906**, 31); J. MEYER u. EGGELING (*Ber.* **40**, (1907) 1354).

D. *Lithiumkupferchloride.* a) *Lithiumcuprochlorid.* — CuCl ist ll. in konz. h. LiCl-Lsg. Arbeitet man in einem Kolben in CO_2-Atmosphäre, so sieht man farblose durchscheinende oktaedrische Kristalle, die sich nach Entfernung der Mutterlauge sofort zers., ebenso in Berührung mit Papier, wodurch sie opak und weiß werden und CuCl geben, das im Lichte sich weiter unter B. violetter Salze zersetzt. CHASSEVANT (*Compt. rend.* **113**, (1891) 646; *Ann. Chim. Phys.* [6] **30**, (1893) 32).

b) *Lithiumcuprichlorid.* $LiCl,CuCl_2$. — Beim Vermischen der konz. Lsgg. von LiCl und $CuCl_2,2H_2O$ in konz. HCl entsteht kein Nd. ZWICK bei GODEFFROY (*Ber.* **8**, (1875) 10). — α) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Das von MEYERHOFFER (*Verh. d. Naturf. u. Aerzte, Bremen* **1890**, 105) angekündigte Salz $LiCl,CuCl_2$ ist dieses. Konnte nicht erhalten werden. CHASSEVANT. — Man stellt eine bei 18° gesättigte Lsg. von 4 Mol. $CuCl_2,2H_2O$ und 21 Mol. LiCl her, setzt einen Ueberschuß von LiCl zu, trägt äquimolekulare Mengen von $CuCl_2,2H_2O$ und LiCl ein, bis ein dünnflüssiger Brei entsteht, läßt unter einer Glasglocke absetzen, dekantiert, setzt zu dem feingepulverten Nd. so lange sehr wenig W. wie die dadurch eintretende Grünfärbung noch verschwindet, um überschüssiges LiCl zu entfernen, trocknet zwischen Fließpapier und erhitzt einige Stunden im Luftbad auf 80°. Beim Zusammenbringen von 1 Mol. LiCl und 1 Mol. $CuCl_2,2H_2O$ mit W. kristallisiert beim Einengen $CuCl_2,2H_2O$ in beträchtlicher Menge. — Granatrot, beim Erhitzen von tieferem Thon und fast violett, bei starker Abkühlung durch CO_2 und Ae. rosenrot, so daß also die beiden Mol. H_2O wohl mit LiCl und nicht mit $CuCl_2$ verbunden sind. Verliert beim Erhitzen HCl. Bei hoher Temp. tritt eine Umwandlung ein in LiCl und $CuCl_2,2H_2O$. Verliert über konz. H_2SO_4 wochenlang kein W., so daß sein Dampfdruck sehr gering ist. Durch W. zersetzt. MEYERHOFFER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **1892**, 101, 599; *Monatsh.* **13**, (1892) 736). Ueber die Löslichkeit bei Ggw. von LiCl bzw. von $CuCl_2,2H_2O$ vgl. MEYERHOFFER (*a. a. O.*, 729). In alkoh. Lsg. sind Komplexe, denn die Siedepunktserhöhung ist für 6.353 g $CuCl_2$ in 100 g A. 0.460, bei Mischung mit 2 g $LiCl,2H_2O$ 0.800, während die Summe der Erhöhungen durch die Komponenten 0.925 beträgt. BENRATH (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 259).

	Berechnet.	MEYERHOFFER. Gefunden.
Cu	29.7	29.4
Cl	50.0	49.9
H_2O	16.9	17.7

β) *Mit* $2^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Einmal gibt CHASSEVANT (*Bull. soc. chim.* [3] 6, (1891) 3) 3 Mol. H_2O an. — Man fügt konz. LiCl-Lsg. zu konz. $CuCl_2$-Lsg. (gleiche Aeq.), dampft die Fl. und den aus $CuCl_2,2H_2O$ bestehenden sich bildenden Kristallbrei in der Luftleere über H_3PO_4 oder im Wasserbade ein, wobei man eine braunrote Lsg. erhält, aus der Kristalle anschießen, saugt ab und trocknet schnell in feuchtigkeitsfreier Atmosphäre. Besser nimmt man einen Ueberschuß an LiCl. — Rubinrote durchscheinende Kristalle. Wird an der Luft grünlich und undurchsichtig und zerfällt zu feinen verfilzten Nadeln von $CuCl_2,2H_2O$ und zu einer sirupösen Lsg. von LiCl. Schnell auf 130° erhitzt schm. es in seinem Kristallwasser und gibt eine dunkelbraune, fast schwarze Fl.; bei höherer Temp. verdampft W. und entwickelt sich Cl, ähnlich wie bei LiCl. Durch Erkalten vor völliger Zers. erhält man eine braune undurch-

sichtige M. Bei langsamem Erhitzen in einem Luftstrom oder im Dampfbad geht bei 110° bis 120° das Kristallwasser fort und werden die Kristalle zu hellbraunen undurchsichtigen sehr zerbrechlichen Blättchen, die HCl verlieren und beim Aufnehmen mit W. unl. grünliches Oxychlorid zurücklassen. Das LiCl dissoziiert sich zuerst und das LiO setzt sich mit $CuCl_2$ um. Ohne Zers. kann man bei 120° in einem mit trocknem HCl gesättigten Luftstrome trocknen, wobei das Salz undurchsichtig und chamoisfarben wird. Gibt mit wenig W. eine grüne Lsg., die blau wird. L. unzers. in konz. LiCl-Lsg. zu einer braunroten Fl., aus der oder aus der mit Essigsäure versetzten konz. Lsg. bei 70° es umkristallisiert werden kann. L. in A. unter Dissoziation; die verd. Lsg. ist grün und wird rot beim Konzentrieren und bei Zusatz von überschüssigem LiCl. Chassevant.

			Chassevant.		
Li	3.15	3.15	3.05	2.67	2.82
Cu	28.58	28.51	28.55	28.88	28.30
Cl	47.99	48.02	47.89		
H_2O	20.28	20.38	19.90		
$2(LiCl,CuCl_2),5H_2O$	100.00	100.06	99.39		

E. *Lithiumcupribromide.* a) $LiBr,CuBr_2$. — Scheint ähnlich wie das Kaliumsalz (S. 1097) zu entstehen; konnte aber von den verunreinigenden Einzelsalzen nicht befreit werden. Sabatier (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1892) 683).

b) $2LiBr,CuBr_2,6H_2O$. — Die 6 Mol. H_2O sind an LiBr gebunden. — Man verdampft die Lsg. von 1 T. $CuBr_2,2H_2O$ und 2 T. LiBr auf dem Wasserbade bis zur Kristallhaut, läßt im Exsikkator erstarren, preßt zwischen Fließpapier und bringt in den Exsikkator. — Schwarze metallglänzende prismatische Nadeln mit leichtem bronzefarbigem Reflex auf den Oberflächen der Prismen. In dünnen Schichten mit rotbrauner Farbe durchscheinend. Schm. im geschlossenen Rohr bei 75° bis 80°. Zerfließt an der Luft unter B. einer Pseudomorphose von $CuBr_2,2H_2O$. Die wss. Lsg. ist intensiv purpurrot und enthält einen Teil des Salzes unzersetzt. Kurnakoff u. Sementschenko (*J. russ. phys. Ges.* **30**, (1898) 701; *Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 336).

	Kurnakoff u. Sementschenko. Gefunden.					
Li_2SO_4					24.39	25.02
Cu				9.60		
Br	62.94	63.83	63.57			

Nach den in Grammen angegebenen Analysen-Ergebnissen in % ber. P.

F. *Lithiumcuprioxalat.* $Li_2C_2O_4,CuC_2O_4,2H_2O$. — Aus einer Lsg. von CuO in wss. $LiHC_2O_4$ bei freiwilligem Verdunsten in blauen Kristallen. W. zersetzt. Troost (*Ann. Chim. Phys.* [3] **51**, (1857) 103).

G. *Lithiumcupritartrate.* — *Rechts- und Links-Lithiumcupritartrat* wurden nicht erhalten. Bullnheimer u. Seitz.

Lithiumcupriracemat. $Li_2CuC_4H_2O_6,4H_2O$. — Man digeriert konz. neutrale Lsg. von $Li_2C_4H_4O_6$ etwa 1 Stde. bei mäßiger Wärme auf dem Wasserbade mit der berechneten Menge von frisch bereitetem $Cu(OH)_2$, vermischt mit A.-Ae. und verfährt im übrigen wie bei $Na_2CuC_4H_2O_6,2H_2O$. Zur Darst. des $Cu(OH)_2$ fällt man aus heißer $CuSO_4$-Lsg. durch NH_3 basisches Sulfat, zers. dieses mit k. konz. wss. NaOH und wäscht durch Dekantieren. — Himmelblaue seidenglänzende kleine Kristalle. Bei längerem Erhitzen auf 120° entweichen 3 Mol. H_2O (17.73% statt den 4 Mol. entsprechenden 24.40%). CO_2 zersetzt beim Einleiten in die wss. Lsg. Bullnheimer u. Seitz (*Ber.* **33**, (1900) 819).

	Berechnet.	Bullnheimer u. Seitz. Gefunden.
Li	4.74	4.82
Cu	21.53	21.79
C	16.27	16.38
H	3.39	3.85

H. *Lithiumcuprocyanid.* — Verbb. sind schwer zu erhalten, da die Lsgg. sehr unbeständig sind. Von der Forst. — $LiCN,2CuCN,H_2O$. — Man löst 16.5 g Li_2CO_3 und 20 g CuCN in der entsprechenden Menge HCN, filtriert vom überschüssigen Li_2CO_3 und läßt wochenlang im Exsikkator stehen. An Stelle von Li_2CO_3 verwendet man wohl besser LiOH. In dem Filtrat von der zweiten Kristallabscheidung setzen sich erst rhombische, dann sechsseitige Täfelchen ab, die beide 0.9% Li und 52% Cu außer W. enthalten. Es ist unentschieden, ob sie LiCN,8CuCN oder wasserhaltiges unreines CuCN sind. — Prismatische Nädelchen. Wird beim Erhitzen undurchsichtig. W. zers. allmählich. Von der Forst (*Beitr. z. Kenntn. der Doppelcyanide des Cu u. Hg, Dissert. Würzburg* **1904**, 48); Grossmann u. von der Forst (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 97).

	Berechnet.	Von der Forst. Gefunden. α)		β)	
Li	2.64			2.73	2.28
Cu	47.76	47.85	48.06		
H_2O	20.27	20.09	19.70		

α) erste, β) zweite Fraktion. Von der Forst. Der a. a. O. angegebene Gehalt an CN wurde berechnet. P.

J. *Lithiumcuprichlorid-Ameisensäure.* $LiCl,CuCl_2,H_2CO_2$. — Die Löslichkeit von $CuCl_2,2H_2O$ in konz. Ameisensäure nimmt in Ggw. von LiCl stark zu. Aus der intensiv braunroten Lsg. scheidet sich bei starker Konzentration des $CuCl_2$ dieses Salz in Verb. mit H_2CO_2 ab, bei geeigneter Konzentration in längerer Ruhe das Doppelsalz. Ausbeute klein. — Dunkelrubinrote glänzende harte kleine prismatische Kristalle. Blüht schnell aus, wird unter Wasseraufnahme grün und zerfließt. Cambi (*Atti dei Linc.* [5] **16**, (1907) I, 405).

	Berechnet.	Cambi. Gefunden.
Li	3.15	3.22
Cu	28.53	29.13
Cl	47.70	47.96

K. *Lithiumcuprichlorid-Acetonitril.* $LiCl,CuCl_2,CH_3CN$. — In Acetonitril nimmt die Löslichkeit des einen Salzes durch Ggw. des anderen zu. Man kühlt die in der Kälte gesättigte Lsg., die braunrot mit einem Stich ins Gelbliche ist und 2 Mol. LiCl auf 1 Mol. $CuCl_2$ enthält, ab. — Gelblichbraunrote undurchsichtige sehr kleine Prismen, die schwer von einer Spur LiCl zu befreien sind. Sehr unbeständig. Cambi.

	Berechnet.	Cambi. Gefunden.
Li	3.22	3.70
Cu	29.17	28.89
Cl	48.80	49.60
N	6.44	6.22
H	1.38	1.66

Kupfer und Natrium.

I. Kupfernatrium. — Na-haltiges Cu ist dünnflüssig, in hohem Grade kristallisierbar, lichter gefärbt als Elektrolyt-Cu und sehr weich und zähe. Schmieden oder Walzen ver-

tilgt schnell und vollständig die Spuren von kristallinischem Gefüge. Ueberpoltes Cu kann stark alkal. Rk. zeigen. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legierungen, Hamburg u. Leipzig* **1894**, 69).

II. Sog. Cuprioxydnatrium. — NaOH löst beim Schmelzen CuO auf. BERZELIUS. — Ebenso löst sich $Cu(OH)_2$ etwas in wss. NaOH. PROUST. Eine Lauge von 70% NaOH nahm schwarzes CuO im Verhältnis von 30 Mol. NaOH auf 1 Mol. CuO auf. Die tiefblaue Lsg. kann mit dem drei- bis vierfachen Vol. W. verdünnt und gekocht werden, ohne daß sich CuO abscheidet. Dies geschieht beim Verdünnen mit dem zehnfachen Vol. W., beim Schütteln mit schwarzem CuO, bei wiederholtem Schütteln mit erneuertem A. oder sogleich beim Neutralisieren mit Essigsäure. Bei mehrtägigem Stehen setzt die Lsg. ein hellblaues Pulver ab, das CuO und NaOH zu gleichen Mol. enthält und sich bald unter Abscheidung von CuO zersetzt. LÖW (*Z. anal. Chem.* **9**, 463; *C.-B.* **1871**, 510). Vgl. S. 750 u. 751.

III. Kupfer, Natrium und Schwefel. A. *Natriumkupfersulfide.* a) *Natriumcuprosulfide.* α) $Na_2S,2Cu_2S$. — Scheint unter Umständen beim Zusammenschmelzen von Na_2S und Cu_2S (vgl. β)) zu entstehen. Einmal wurden kleine Tafeln mit 9.44% Na und 64.44% Cu (ber. 11.62 und 64.13%) gefunden. BODLÄNDER u. IDASZEWSKI (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 181).

β) Na_2S,Cu_2S. *Bzw.* NaCuS. — Man schmilzt im Kohlentiegel 156.3 g Na_2S und 318.5 g Cu_2S (1 : 1 Mol.), rührt mit einem Kohlenstabe tüchtig durch, erhitzt auf 900°, bis die M. völlig dünnflüssig geworden ist und sich die Schmelze beruhigt hat, läßt erkalten und kratzt aus Hohlräumen der unteren Schicht die Kristalle ab, die im Exsikkator aufbewahrt werden. Auch andere Mengenverhältnisse geben die Verb., allerdings meist stark verunreinigt. Die Ausbeute ist sehr klein. — Stahlblaue glänzende feine, bis 1 cm lange Nadeln. Bei der Elektrolyse der Schmelze, wobei die Spannung über 1 V. betragen muß, wandert CuS zur Anode und zerfällt teilweise in Cu_2S und S; ersteres bildet mit Na_2S die Verb. zurück; der S entweicht oder bildet Polysulfide oder bei Ggw. von Feuchtigkeit H_2S; an der Kathode kann durch das Na pulvriges Cu abgeschieden, bei Ggw. von Feuchtigkeit H entwickelt, bei Ggw. von O auch NaOH gebildet werden. BODLÄNDER u. IDASZEWSKI.

		BODLÄNDER u. IDASZEWSKI. 1.	2.
Na	19.42		18.31
Cu	53.57	52.37	53.71
S	27.01	27.40	
NaCuS	100.00		

1. in Königswasser, 2. in konz. HNO_3 gelöst. BODLÄNDER u. IDASZEWSKI.

b) *Natriumcuprocuprisulfid.* Na_2S,Cu_2S,CuS. — Man schmilzt ein inniges Gemenge von 1 T. Kupferpulver, 6 T. trocknem Na_2CO_3 und 6 T. S gleichmäßig zusammen, was ziemlich leicht erfolgt, und zieht die erkaltete Schmelze mit W. aus. Es bleiben 1.4 T. innig verwachsene kleine Nadeln von lebhaftem Metallglanz zurück. Der wss. Auszug enthält neben Natriumpolysulfid und Na_2SO_4 etwas CuS. — Dunkel schwarzblau, wahrscheinlich rhombisch. Zieht an der Luft etwas Feuchtigkeit an, erleidet außerdem durch Aufnahme von etwas O und CO_2 eine teilweise Zers., so daß es nachher dem W. eine alkal. Rk. erteilt. — Schm. bei Luftabschluß unter Rotglut ohne Zers. und erstarrt beim Erkalten strahlig-kristallinisch. Verglimmt beim Erhitzen unter freiem Zutritt von Luft wie Zunder und entwickelt SO_2. Der schwarzgraue Rückstand, der bei starkem Erhitzen zu erweichen beginnt, gibt an W. reichlich Na_2SO_4 und $CuSO_4$ ab und hinterläßt CuO. Bei Rotglut im H verliert die Verb. unter Auftreten von H_2S nahezu $^1/_6$ ihres S und hinterläßt ein Gemenge von Na_2S und Cu_2S. — K. verd. HCl zers. kaum, konz. besonders beim Erwärmen leicht unter Entwicklung von H_2S, ohne auch bei längerem Kochen vollständig zu lösen; der wesentlich aus Cu_2S bestehende Rückstand zeigt noch deutlich die kristallinische Beschaffenheit der ursprüng-

lichen Verb. Warme HNO_3 zers. leicht und vollständig unter Abscheidung von Schwefel. SCHNEIDER (*Pogg.* 138, (1869) 315).

Bei 100°.	Berechnet von JÖRGENSEN.		SCHNEIDER.
2Na	46	13.84	13.79
3Cu	190.5	57.29	57.32
3S	96	28.87	28.96
Na_2S,Cu_2S,CuS	332.5	100.00	100.07

c) *Natriumsulfocuprat.* $Na_2S,2CuS_2$. — Gießt man eine Lsg. von CuCl in wss. NaCl zu Natriumpolysulfid, so scheidet sich so viel S aus, daß die Gewinnung des festen Salzes nicht gelingt. RÖSSING (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 411).

d) *Natriumcupritetrasulfid.* — Ist jedenfalls in der Lsg. von Cu_2O in wss. Na_2S_5 enthalten. BILTZ u. HERMS (*Ber.* 40, (1907) 983). — Konnte auf dieselbe Weise wie das Kaliumsalz (S. 1085) nicht erhalten werden. Eine Lsg. von Na_2S_5 nimmt in Berührung mit CuO und Cu_2S nur dunkelbraune Färbung an, wonach durch HCl beträchtliche Mengen CuS abzuscheiden sind. PRIWOZNIK.

B. *Natriumkupfersulfite.* a) *Natriumcuprosulfite.* — Die nachstehend beschriebenen Prodd. sind wohl keine Verbb., sondern feste Lsgg. von $Cu_2S_2O_3$. STEINHÄUSER (*Dissert. Berlin* 1899); ROSENHEIM u. STEINHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 92, 101).

α) $2Na_2SO_3,5Cu_2SO_3,30H_2O$. — Man läßt die gesättigte Lsg. von 2 Mol. $NaHSO_3$ auf 1 Mol. frisch gefälltes $CuCO_3$ wirken und die gelbe Lsg. in Eis abkühlen. 4, 6 und 8 Mol. $NaHSO_3$ geben sofort einen amorphen grüngelben Nd., der bei längerem Stehen mit der Mutterlauge teilweise in große weiße Kristalle übergeht, die sich nicht trennen lassen und an Menge nicht zunehmen; schließlich entsteht rotes Cuprocuprisulfit. Bei Einw. von 10 bis 20 Mol. $NaHSO_3$ bildet sich $2Na_2SO_3,Cu_2SO_3,2CuSO_3,6H_2O$ (S. 1123). — Gelbe Mikrokristalle. Außerordentlich leicht zu rotem $Cu_2SO_3,CuSO_3$ zersetzbar. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.

	Berechnet.	ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. Gefunden.	
Na	5.04	4.82	4.77
Cu	34.72	34.42	35.22
S	12.27	12.42	12.39

β) Na_2SO_3,Cu_2SO_3. *β*[1]) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — 1. Man fügt unter Umrühren eine konz. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ zu einer konz. Lsg. von Na_2SO_3, so lange sich der Nd. wieder löst. Die anfänglich gelblichgrüne, sich allmählich entfärbende Fl. scheidet reichlich farblose mkr. Kristalle ab, die durch einen fremden Körper schwach rötlichgelb gefärbt sind. COMMAILLE (*J. Pharm.* [4] 6, 110; *J. B.* 1867, 300). — 2. Man übergießt unter Abkühlung $CuCO_3$ mit einer starken Lsg. von $NaHSO_3$. Aus der gelben Fl. scheiden sich bald reichlich gelbe mkr. Kristalle ab, in die sich auch das ungelöste $CuCO_3$ allmählich verwandelt. SVENSSON (*Svafvelsyrl. Salter, Lund* 1870, 7). Auf diese Weise entsteht $2Na_2SO_3,Cu_2SO_3,CuSO_3,6H_2O$. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. — 3. Man kocht $Cu_2SO_3,CuSO_3,2H_2O$ mit konz. $NaHSO_3$-Lsg. ÉTARD (*Compt. rend.* 95, (1882) 138). — Ziemlich luftbeständig. W. zersetzt. SVENSSON. Verwandelt sich durch längere Berührung mit der Mutterlauge in *β*[2]). COMMAILLE.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		COMMAILLE.	SVENSSON.
Na_2O	62	16.74	16.10	16.36
Cu_2O	143	38.72	36.73	37.94
$2SO_2$	128	34.78	37.10	36.13
$2H_2O$	36	9.76		
$Na_2SO_3,Cu_2SO_3,2H_2O$	369	100.00		

β[2]) *Mit* 11 *Mol.* H_2O. — 1. Man läßt *β*[1]) (Darst. 1) mit der Mutterlauge in Berührung, wobei es ganz farblos wird und sich in farblose schwere

mkr. quadratische Tafeln verwandelt. Durch ausgekochtes W. zu waschen. COMMAILLE. — 2. $Cu_2SO_3,CuSO_3,7H_2O$ löst sich reichlich in konz. wss. Na_2SO_3. Die rotgelbe Lsg. verträgt Kochen und setzt allmählich ziemlich große weiße Kristallsterne ab. SVENSSON. Vgl. a. Darst. 3) von β^1). Man erhält so Na_2SO_3 mit wechselnden (meist geringen) Mengen Kupfer. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. — 3. Man läßt konz. $NaHSO_3$-Lsg. auf das weiße Cu_2SO_3 wirken und wäscht mit W., A. und Aether. ÉTARD. — Weiße Kristalle, unl. in Wasser. ÉTARD. Wird an der Luft sehr leicht grün, SVENSSON, COMMAILLE; durch CH_3CO_2H oder H_2SO_4 rot. COMMAILLE. Großer Ueberschuß von $NaHSO_3$ zers. langsam. ÉTARD.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		COMMAILLE.	SVENSSON.
Na_2O	62	11.68	14.61	11.38
Cu_2O	143	26.90	26.61	27.11
$2SO_2$	128	24.12	25.35	24.53
$11H_2O$	198	37.30		
$Na_2SO_3,Cu_2SO_3,11H_2O$	531	100.00		

	Berechnet.	ÉTARD. Gefunden.
Na	8.6	8.2
Cu	23.9	24.4
S	12.0	12.2
H_2O	37.2	37.7

γ) $3Na_2SO_3,2Cu_2SO_3,29H_2O$. — 1. Sättigt man die unter Darst. 2) von β^2) erwähnte rotgelbe Fl. mit SO_2, so scheiden sich bald kleine weiße Kristalle ab, die möglichst schnell zwischen Papier zu pressen sind. Sie werden bei längerem Verweilen in der Mutterlauge, oder bei zu langer Einw. von SO_2, zuweilen schon während des Pressens rot, an der Luft äußerst schnell grün. SVENSSON. — 2. Entsteht möglicherweise beim Einleiten von SO_2 in das stark durch Eis gekühlte Gemisch der konz. Lsgg. von $CuSO_4$ und Na_2CO_3. Das aus der gesättigten farblosen Lsg. kristallisierende weiße Salz zers. sich sehr schnell zu rotem Cuprocuprisulfit. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		SVENSSON. Mittel.
$3Na_2O$	186	14.16	14.24
$2Cu_2O$	286	21.74	21.60
$5SO_2$	320	24.36	24.00
$29H_2O$	522	39.74	
$3Na_2SO_3,2Cu_2SO_3,29H_2O$	1314	100.00	

δ) $Na_{16}(Cu_2)_3H_{10}S_8O_{32},43H_2O$. — Abgleitet aus $(H_2SO_3,H_2O)_8$. — Man erwärmt gelinde Isocuprosulfit (S. 824) mit konz. $NaHSO_3$-Lsg. und wäscht mit W., A. und Ae. — Chamoisfarben. ÉTARD.

ε) $5Na_2SO_3,Cu_2SO_3,38H_2O$. — Mischt man die durch Einleiten von SO_2 in eine wss. Suspension von $Cu(OH)_2$ erhaltene konz. Lsg. mit konz. wss. Na_2SO_3 und mit abs. A., so wird sie dunkelrot und setzt in der Luftleere gelbe Kristalle ab. MUSPRATT (*Phil. Mag. J.* [3] **30**, 414; *J. B.* **1847** u. **1848**, 370). So entsteht nur Cuprocuprisulfit. SVENSSON. — 2. Man versetzt wss. Na_2SO_3 allmählich mit $CuSO_4$-Lsg., so lange die gelbe Fällung sich noch löst, dann mit abs. A. und verdunstet neben H_2SO_4 und $CaCl_2$. — Gelbe lange Nadeln. SVENSSON. Entwickelt beim Erhitzen viel W., dann auch SO_2 und hinterläßt einen Rückstand von $CuSO_4$ und Na_2SO_4 mit Spuren von Kupfer. MUSPRATT. Wird an der Luft grün und zers. sich mit Wasser. SVENSSON.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		MUSPRATT.	SVENSSON.
$5Na_2O$	310	20.38		20.15
Cu_2O	143	9.40	10.67	9.21
$6SO_2$	384	25.25	24.44	
$38H_2O$	684	44.97	44.32	
$5Na_2SO_3,Cu_2SO_3,38H_2O$	1521	100.00		

ζ) $7Na_2SO_3,Cu_2SO_3,19H_2O$. — Ueberschichtet man die konz. Mutterlauge von Salz β^2) mit starkem A. und stellt längere Zeit bei Luftabschluß

hin, so bilden sich an der Berührungsfläche der beiden Schichten dünne flache farbenwechselnde Nadeln, die sich allmählich am Boden als farblose Kristallmasse ansammeln. — Anscheinend luftbeständig. L. in W.; die klare Lsg. wird von der Oberfläche aus bald grün und trübe. SVENSSON.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		SVENSSON (Mittel).
$7Na_2O$	434	30.33	30.00
Cu_2O	143	9.98	9.87
$8SO_2$	512	35.78	35.10
$19H_2O$	342	23.92	
$7Na_2SO_3,Cu_2SO_3,19H_2O$	1431	100.00	

b) *Natriumcuprocuprisulfite.* α) $Na_8Cu_{12}S_4O_{43},18H_2O$. — 1. Man befeuchtet $Cu_2SO_3,CuSO_3,2H_2O$ mit nicht überschüssiger konz. $NaHSO_3$-Lsg., D. 1.26, und setzt in einer flachen Schale der Luft aus. — 2. Man schüttelt im offenen Kolben gepulvertes wasserfreies $CuSO_4$ mit konz. wss. $NaHSO_3$, wobei sich reichlich SO_2 entwickelt. — 3. Wss. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ gibt mit überschüssiger k. Lsg. von $NaHSO_3$ einen flockigen Nd., der bald kristallisiert. — Man saugt in jedem Falle ab und wäscht mit W., A. und Aether. — Chromgelbe Prismen. Verliert in CO_2 bei 140° SO_2, und H_2O (29 %). Unl. in W. SO_2 führt in $Cu_2SO_3,CuSO_3,2H_2O$ über. ÉTARD (*Compt. rend.* 94, (1882) 1422).

	Berechnet.	ÉTARD. Gefunden.			
Na	7.6	7.5	7.7		
Cu˙	5.3	5.4	5.5	5.2	
Cu˙˙	26.3	26.0	25.8		
S	18.5	18.3	18.0	18.3	18.4
H_2O	13.4	13.1	13.3	13.5	

β) $2Na_2SO_3,Cu_2SO_3,2CuSO_3$. β¹) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man läßt die gesättigte Lsg. von 10 bis 20 Mol. $NaHSO_3$ auf 1 Mol. frischgefälltes $CuCO_3$ wirken und die gelbe Lsg. in Eis abkühlen. — Tiefgelb, kristallinisch. Trocken beständig. Fast unl. in k. W. Zers. sich mit h. W. zu rotem $Cu_2SO_3,CuSO_3$. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.

	Berechnet.	ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. Gefunden.	
Na	10.78	10.32	10.53
Cu	29.71	29.80	30.04
S	18.74	18.79	18.94

β²) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Man behandelt frisch gefälltes $CuCO_3$ mit gesättigter Lsg. von $NaHSO_3$ unter starker Eiskühlung. — Gelb. In Suspension in W. zers. unter Entwicklung von SO_2, beim Erwärmen zu rotem Cuprocuprisulfit. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.

	Berechnet.	ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. Gefunden.	
Na	10.34	11.00	11.55
Cu	28.50	28.29	27.94
S	17.99	17.83	17.94

γ) $Na_8Cu_4S_8O_{23},9H_2O$. — Man behandelt Salz α) mit k. wss. $NaHSO_3$ an der Luft, saugt ab und wäscht schnell mit W., A. und Ae. — Dunkelrotbraune goldglänzende Kristalle, zu Kugeln vereinigt. ÉTARD.

	Berechnet.	ÉTARD. Gefunden.	
Na	15.0	15.3	
Cu˙	10.3	10.0	9.8
Cu˙˙	10.3	10.1	
S	20.9	19.9	20.2
H_2O	13.2	12.7	

c) *Natriumcuprisulfit-Ammoniak?* — Die sehr intensiv schwarz-blaue Färbung der wss. Lsg. von $CuSO_3,4NH_3,2H_2O$ (s. Nachtrag) wird durch Zusatz einer gesättigten Lsg.

von Na_2SO_3 noch schwärzer. Nach einigem Stehen scheint sich ein schwarzes Prod. abzusetzen, das aber nicht einheitlich erhalten werden konnte. PUDSCHIES (*Zur Kenntnis der Kupferammoniaksalze, Dissert., Strassburg* [o. J.], 52).

C. *Natriumcuprisulfate.* a) *Basisches.* $Na_2SO_4,Cu(OH)_2,3CuSO_4,2H_2O$. — Natürlich als *Natrochalcit.* Smaragdgrüne glänzende, oft gestreifte monokline Pyramiden. a : b : c = 1.423 : 1 : 1.214; β = 118°42½'. Vollkommen spaltbar nach {001}. Härte 4.5. D. 2.33. Refraktion und andere optische Eigenschaften a. a. O. Gibt bei längerem Erhitzen über 150° W. allmählich ab, zers. sich dann und läßt zwischen 350° und beginnender Rotglut SO_3 entweichen. Dekrepitiert vor dem Lötrohr und schmilzt sehr leicht zu einer schwarzen Perle. Gibt im geschlossenen Rohr W. und SO_3 ab und schmilzt zu einem dunklen Glase. Wl. in W., ll. in Säuren. PALACHE u. C. H. WARREN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **26**, (1908) 345; *Z. Kryst.* **45**, (1908) 534).

		C. H. WARREN.
Na_2O	8.24	8.44
CuO	42.08	41.95
SO_3	42.51	42.10
H_2O	7.17	7.70
$Na_2SO_4,Cu(OH)_2,3CuSO_4,2H_2O$	100.00	100.19

$Na_2O : CuO : SO_3 : H_2O$ = 1.03 : 4.00 : 4.00 : 3.23. Die Probe enthielt außerdem 0.70% unl. Rückstand und 0.05% Cl (von beigemengtem Atakamit). Die Analyse ist wegen der geringen Substanzmenge, die zur Verfügung stand, nicht völlig befriedigend. PALACHE u. C. H. WARREN.

b) *Normales.* — Ein Salz mit 4 Mol. H_2O existiert nicht. KOPPEL. — $Na_2SO_4,CuSO_4,2H_2O$. — Natürlich in Bolivien und Peru als *Kröhnkeït.* KRÖHNKE (DOMEYKO's *Miner. Chil.*; RAMMELSBERG's *Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 2. Suppl., *Leipzig* **1895**, 102), DOMEYKO (*Ann. Min.* [7] **19**, (1881) 504), DARAPSKY (*N. Jahrb. Miner.* **1889**, I, 192). — Aus der Lsg. von Na_2SO_4 und $CuSO_4$ schießt jedes der Salze für sich an; aus der von $NaHSO_4$ und $CuSO_4$ nach einiger Zeit auch das Doppelsalz. GRAHAM (*Phil. Mag.* [3] 4, (1834) 420). Umwandlungspunkt $Na_2SO_4,10H_2O + CuSO_4,5H_2O \gtreqless Na_2SO_4,CuSO_4,2H_2O + 13H_2O$ bei 21°. ROHLAND (*Z. anorg. Chem.* **35**, (1903) 203). Bildungstemp. 16.7°; bei minimal 17.7° kann reines Doppelsalz neben Lsg. bestehen. Wird bei 23° bis 55° aus Gemengen von 1 Mol. $CuSO_4,5H_2O$ mit 1 bis 2 Mol. $Na_2SO_4,10H_2O$ erhalten. KOPPEL (*Z. physik. Chem.* **42**, (1903) 3; **52**, (1905) 434). Sind $CuSO_4$ und Na_2SO_4 gegenüber W. im Ueberschuß, so lösen sie sich in einem bestimmten Verhältnis, gleichgültig welche relativen Mengenverhältnisse vorliegen, und zwar nach RÜDORFF (*Pogg.* **148**, (1873) 455) bei 15° 20.7% $CuSO_4$ und 15.9% Na_2SO_4, nach MASSOL und MALDÈS (*Compt. rend.* **133**, (1901) 287) bei 10° 19.7 bzw. 12.5, während bei 30° und 50° die Zus. des in Lsg. gehenden Salzgemisches von dem Ueberschuß des einen oder anderen Salzes bedingt ist, so daß 100 g lösen:

aus	bei 30° $CuSO_4$	bei 30° Na_2SO_4	bei 50° $CuSO_4$	bei 50° Na_2SO_4
3 Mol. $CuSO_4$: 1 Mol. Na_2SO_4	22.03	16.36	32.37	11.75
1 „ „ : 1 „ „	21.00	20.14	31.45	13.41
1 „ „ : 3 „ „	15.28	22.70	28.76	15.25

Die beiden Salze ersetzen sich zu gleichen Gew.-T., außer bei 1 Mol. : 3 Mol. bei 30°, wo für $CuSO_4$ die geringste, für Na_2SO_4 nahezu die größte Löslichkeit vorhanden ist. MASSOL u. MALDÈS. — Hellblau-türkisfarbene Blättchen, die vielfach verwachsen, beim raschen Verdampfen der Lsg. zu Krusten vereinigte Mikrokristalle. KOPPEL. Kleine zu einer Rinde vereinigte Kristalle. GRAHAM. — Der *Kröhnkeït* bildet grünlich-blaue, matte Trauben von oft verzwillingten oktahedrischen Prismen oder blaßblaue bis 4 cm lange Prismen, Fasern oder Nadeln oder tiefblaue Krusten. PALACHE u. C. H. WARREN (*a. a. O.*, 342 bzw. 530). Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.4463 : 1 : 0.4353; β = 107°19'. Prismatische Kombination von m {110}, q {011}, selten b {010}, w {11$\bar{1}$}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 46°9'; (011) : (0$\bar{1}$1) = 45°8'; (011) : (110) = 66°13. Spaltbar nach g und m. PALACHE u. C. H. WARREN; DARAPSKY; GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 495; *Z. Kryst.* **45**, (1908) 530). Härte etwas weniger als 3. $D._4$ 2.061. Refraktion und andere optische Eigenschaften a. a. O. — Verliert bei 100° kein W., wird bei 160° nach wenigen Stunden wasserfrei unter Grünlichfärbung (das Anhydrid nimmt wieder W. auf unter sehr starker Wärmeentwicklung), schmilzt wenig unter Rotglut ohne Zers.

zu einer schwarzgrünen Fl., die beim Abkühlen unter Zusammenziehen erstarrt, verliert bei Rotglut SO_3. KOPPEL. — Läßt sich leicht entwässern. Vom *Kröhnkeït* geht das meiste W. unter 150°, der kleine Rest über 350° fort. PALACHE u. C. H. WARREN. Schmilzt bei anfangender Glühhitze ohne Verlust an Säure — zu einer hellgrünen Masse, PALACHE u. WARREN — und erstarrt beim Erkalten zu einer blauen M., die nicht, wie das Kaliumsalz, zerspringt. Zerfließt langsam an der Luft. W. zers. in die einfachen Salze. GRAHAM. Löslichkeit nach KOPPEL:

	100 g Lsg. enthalten:		100 Mol. W. lösen:	
t	g $CuSO_4$	g Na_2SO_4	Mol. $CuSO_4$	Mol. Na_2SO_4
17.7°	14.34	13.34	2.24	2.34 ?
19.5°	14.54	12.90	2.26	2.25
23°	14.36	12.76	2.23	2.21
30°	14.07	12.37	2.16	2.13
40.15°	13.73	12.26	2.10	2.10

Ueber die Löslichkeit des Doppelsalzes im Gemisch mit Na_2SO_4 und mit $CuSO_4$, sowie über die Löslichkeit von Gemengen des Na_2SO_4 und $CuSO_4$ vgl. KOPPEL (*Z. physik. Chem.* 42, (1903) 8).

Kröhnkeït	Berechnet von RAMMELSBERG.		KRÖHNKE.	DOMEYKO.	DARAPSKY.	H. N. WARREN.
Na_2O	62	18.38	18.80	18.04	19.24	18.89
CuO	79.4	23.53	23.05	23.20	22.34	23.25
$2SO_3$	160	47.42	47.38	46.56	47.02	47.60
$2H_2O$	36	10.67	10.77		11.40	10.72
$Na_2SO_4,CuSO_4,2H_2O$	337.4	100.00	100.00		100.00	100.46

Außerdem wurden 0.90% basisches Cuprisulfat und 0.22% Al_2O_3 gefunden. DOMEYKO. Der Kröhnkeït enthielt noch eine Spur Atakanit. PALACHE u. C. H. WARREN.

		KOPPEL. Gefunden.					
	Berechnet.	α	β	γ	δ	ε	ζ
Na	13.66	13.96			13.95	13.89	
Cu	18.83	19.07	18.70	18.62	18.00	19.07	18.98
H_2O	10.66						

α) Aus 1 Mol. Na_2SO_4 und 1 Mol. $CuSO_4$ bei 50° bis 55°, die Lsg. auf schwach sd. Wasserbade verdampft, lufttrocken; β) wie vor, aber mit A. und Ae. getrocknet; γ) aus 2 Mol. Na_2SO_4 und 1 Mol. $CuSO_4$ bei 50°; δ) aus 1 Mol. Na_2SO_4 und 1 Mol. $CuSO_4$; die Lsg. über H_2SO_4 im Exsikkator bei 23° bis 24° verdunstet; Kristalle lufttrocken; ε) wie vor, aber bei 100° getrocknet; ζ) Man mischt 25 g $CuSO_4,5H_2O$ und 40.3 g $Na_2SO_4,10H_2O$ trocken, übergießt mit 10 g W., bewahrt in verschlossener Flasche bei etwa 30° auf, saugt im Heißwassertrichter ab, trocknet mit A. und Ae. Aus der Lsg. von 1 Mol. Na_2SO_4 und 2 Mol. $CuSO_4$ werden durch Verdunsten bei 50° mit $CuSO_4,5H_2O$ verunreinigte Kristalle erhalten. KOPPEL.

D. *Natriumkupferthiosulfate.* *Uebersicht*:

1. *Natriumcuprothiosulfate.* a) *Allgemeines.* — Bei der Einw. von $Na_2S_2O_3$-Lsg. auf Cuprisalze (vgl. S. 777) entsteht als Nebenprod. Sulfit, KESSEL (*Ber.* **11**, (1878) 1581); immer Tetrathionat, RAMMELSBERG (*Pogg.* **56**, (1842) 321), ZETTNOW (*Z. anal. Chem.* **6**, (1867) 438), v. RENESSE (*Ber.* **10**, (1877) 1682), SIEWERT (*Pogg.* **56**, (1842) 323), VORTMANN (*Monatsh.* **9**, (1888) 168); außerdem freie H_2SO_4, SIEWERT; diese wohl, aber nicht Tetrathionat. KESSEL (*Ber.* **10**, (1877) 1683). Vgl. a. VORTMANN (*Ber.* 22, (1899) 2309). Es liegt also die Gefahr vor, daß in den entstehenden komplexen Salzen eine dieser Säuren die $H_2S_2O_3$ teilweise ersetzt. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 81). — Ohne Vorsichtsmaßregeln erhält man ein Gemenge zweier Salze. VORTMANN. — Die nachstehend beschriebenen Prodd., die kein CuO enthalten, sind, da bei gleichen Darstellungsweisen verschiedene Verbb. erhalten werden, Gemische des in freiem Zustande unbeständigen $Cu_2S_2O_3$ mit

$Na_2S_2O_3$ oder zum mindesten feste Lsgg. von $Cu_2S_2O_3$ in dem einzigen wahren Doppelsalze $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,2H_2O$. Wird $CuSO_4$-Lsg. bis zur Entfärbung mit $Na_2S_2O_3$ versetzt, so scheidet sich beim Stehen über H_2SO_4 CuS aus und kristallisiert Na_2SO_4. Ebenso werden die farblosen Lsgg. aus 1 Mol. $CuSO_4$ und 3 oder 4 Mol. $Na_2S_2O_3$ beim Einengen in der Kälte oder Wärme zers. — Außer aus $CuSO_4$ entstehen auch aus $CuCl_2$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2$ sowie durch Behandeln von CuCl mit mol. Mengen von $Na_2S_2O_3$ keine Verbb. konstanter Zusammensetzung. Rosenheim u. Steinhäuser. Es liegen Mischkristalle von $Na_2S_2O_3$ und $Cu_2S_2O_3$ vor. Muthmann u. Stützel (*Ber.* **31**, (1898) 1732).

b) $2Na_2S_2O_3,3Cu_2S_2O_3$. α) *Wasserfrei.* — Aus 6 Mol. $CuSO_4$ und 8 Mol. $Na_2S_2O_3$ in der Kälte. Girard (*Rev. gén. chim. appl.* **6**, (1903) 464; *C.-B.* **1904**, I, 253).

β) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — 1. Man mischt $Na_2S_2O_3$ mit überschüssigem $CuSO_4$, filtriert schnell, wäscht durch essigsaures W. und trocknet über H_2SO_4 unter der Luftpumpe. Lenz (*Ann.* **40**, (1841) 99). Zu der Lsg. kann noch A. gefügt werden. Crouzel (*J. Pharm. Chim.* [6] **20**, (1904) 204). Bei der B. des Salzes entsteht H_2SO_4, namentlich bei Ersatz des $CuSO_4$ durch Acetat bemerkbar. Je konz. die Lsgg. sind, um so schneller und vollständiger scheidet sich nach Russell das Doppelsalz ab. Stetefeldt (*Chem. Ztg.* **9**, (1885) 233). — 2. Man wäscht Salz γ) mit W. und A. und trocknet im Exsikkator. Vortmann. — Eigelber kristallinischer Nd., der nach Crouzel bei Ggw. von Fe im $CuSO_4$ durch die okergelbe Verb. $8Fe_2O_3,Fe_2(SO_3)_3,21H_2O$ verunreinigt wird. Wird beim Waschen mit k. W. und bei geringer Erwärmung braun. Lenz. Bis 40° nicht zersetzt. Russell. Wl. in W., Lenz; bei normaler Temp. 1 T. in 352 T. Russell. Unl. in A., ll. in wss. $Na_2S_2O_3$. Lenz. 12.28 g in 100 ccm 5%ig., 17.46 g in 7.5%ig., 22.54 g in 10%ig. Lsg. von $Na_2S_2O_3$. Die Lsg. ist bis 85° beständig, zers. Ag_2S unter B. von CuS, löst AgCl schwieriger als $Na_2S_2O_3$-Lsg. Russell. Aus der Lsg. in wss. $Na_2S_2O_3$ fällt A. ein in W. lösliches Salz. L. in NH_3 bräunlichgelb, bei Luftzutritt blau. Durch konz. H_2SO_4 zersetzt. Verd. H_2SO_4 entwickelt erst beim Erwärmen SO_2 unter B. von CuS, die schwach grünliche Lsg. enthält CuO. K. HCl gibt eine weiße M. ohne Entw. von SO_2, h. HCl entwickelt SO_2 unter B. von CuS und Cuprosalzlösung. Lenz. $K_4Fe(CN)_6$ gibt in der wss. Lsg. einen schokoladen- oder malvefarbenen, in der Lsg. in wss. $Na_2S_2O_3$ einen graulichweißen Nd. Er wird bei Ggw. von Fe im ersteren Falle milchkaffefarben bis bläulich-violett, im letzteren blaßblau, allmählich dunkler. Crouzel.

		Lenz.
Na_2O	11.12	11.20
Cu_2O	38.04	37.27
S_2O_2	42.84	42.67
H_2O	8.00	
$2Na_2S_2O_3,3Cu_2S_2O_3,5H_2O$	100.00	

Hat im unzersetzten Zustande nach Jochum die Zus. $4Na_2S_2O_3,5Cu_2S_2O_3,8H_2O$. Vgl. e, β).

γ) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — 1. Man erwärmt die Lsgg. der Kristalle von 1 Mol. $CuSO_4$ (1 : 2½) und von 2 Mol. $Na_2S_2O_3$ (2 : 2), mischt, wobei die Temp. um 5° bis 7° steigt, läßt in W. von 40° stehen, filtriert noch warm, wäscht mit W. und trocknet an der Luft. Entsteht auch immer aus verd. Lsgg. Vortmann. — 2. Aus 5 Mol. $CuSO_4$ und 8 Mol. $Na_2S_2O_3$ bei 45°. Girard. — Zitronengelbe mkr. kleine Kristalle, die meist Zwillinge bilden und sich an die Gefäßwände als Krusten und Warzen setzen. Wäscht man außer mit W. mit A. und trocknet im Exsikkator über H_2SO_4, so gehen 3 Mol. H_2O fort. Nach einigen Wochen, mitunter Tagen zers. es sich und wird mißfarbig und schwarz. Beim Kochen mit W. oder verd. H_2SO_4 fällt Cu völlig als CuS, scheidet sich aus $Na_2S_2O_3$ die eine Hälfte des S als solcher, die andere als SO_2 ab; daneben entsteht H_2SO_4, Na_2SO_4 und H_2O. Vortmann.

			Vortmann.	
Na	7.84	8.45		8.35
Cu	32.29	32.38	32.02	32.45
S_2O_3	47.63	47.53	47.69	
H_2O	12.24	12.58	12.64	
$2Na_2S_2O_3,3Cu_2S_2O_3,8H_2O$	100.00	100.94		
S	27.24	27.47	27.38	27.24

c) $5Na_2S_2O_3,7Cu_2S_2O_3,16H_2O$. — Man versetzt die Lsg. von $CuSO_4$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ mit nicht überschüssigem $Na_2S_2O_3$, so daß die grüne Farbe der Lsg. nicht geschwächt wird, wäscht die Kristalle, die aus konz. Lsgg. bald, aus verd. erst nach längerer Zeit, aber tiefer gefärbt und von deutlicherer Struktur erhalten werden, mit W., bis H_2SO_4 nicht mehr nachweisbar ist, spült an der Saugpumpe mit A., trocknet an der Luft, pulvert und siebt. — Gelbe Kristalle. Beim Erhitzen in CO_2 wird der größte Teil des W. frei, ehe merkbare Entw. von SO_2 beginnt. In Berührung mit der Mutterlauge in 1 bis 2 Tagen zers. unter B. eines dunklen, rötlichbraunen Nd., der leichter l. in W. als das gelbe Salz ist und sich schließlich in CuS umwandelt. Die Zers. erfolgt um so schwerer je dichter und tiefer gefärbt es ist. Nicht haltbar in Berührung mit Alkohol. Ch. u. J. Bhaduri (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 3).

	Berechnet.	Bhaduri. Gefunden.	
Na	8.37	8.43	8.49
Cu	32.24	32.36	32.26
S	27.95	27.84	27.89
H_2O	10.48	10.40	9.20
Zur vollständigen Oxydation nötiger O	32.05	31.78	31.75

Die Daten sind verschiedenen Analysen entnommen. Eine Reihe anderer findet sich in der Quelle. P. — Thioschwefelsäure wurde titriert 50.00 und 49.3% (ber. 49.8). Nicht vorhanden waren freie und gebundene H_2SO_4, Sulfide, Sulfite, Thionate. Bhaduri.

d) $3Na_2S_2O_3,4Cu_2S_2O_3$. α) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man setzt $Na_2S_2O_3$-Lsg. zu konz. $CuSO_4$-Lsg. bis zur intensiven Gelbfärbung, erwärmt gelinde, saugt ab, wäscht mit wenig k. W. und trocknet. — Gelber kristallinischer Absatz. Rosenheim u. Steinhäuser.

	Berechnet.	Rosenheim u. Steinhäuser. Gefunden.	
Na	8.98	9.22	8.65
Cu	33.04	33.28	33.49
S	29.14	28.23	29.07

β) *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — Man mischt bei 50° bis 60° die konz. Lsgg. von $CuSO_4$ und $Na_2S_2O_3$, wäscht sorgfältig die große Menge Na_2SO_4 fort unter sorgfältigem Absaugen, dann mit immer stärker werdendem A. — Gelber kristallinischer Nd., ziemlich ll. in W. Beim Reinigen mit $Na_2S_2O_3$ wird ein Teil des Cu abgeschieden. Vielleicht liegen Salze verschiedener Zus. vor. Ch. u. J. Bhaduri.

	Berechnet.	Bhaduri. Gefunden. 1) Mittel aus 3	2) Mittel aus 6 Analysen.
Na	8.68	9.65	9.04
Cu	31.84	31.12	31.61
S	28.17		28.22
H_2O	10.20	10.42	10.92
Zur vollständigen Oxydation nötiger O	32.20		32.04

1) bei 50° bis 60°, 2) bei 60° bis 70° dargestellt. Ch. u. J. Bhaduri.

e) $4Na_2S_2O_3,5Cu_2S_2O_3$. α) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man behandelt $Na_6Cu_4S_6O_{22}$ (siehe g¹) auf S. 1129) vor der Entfernung der Lsg. weiter mit konz.

$Na_2S_2O_3$-Lsg., filtriert die gelbe Lsg. von einem kleinen Rückstand schnell ab, saugt die sehr schnell auftretende gelbe Fällung ab, wäscht mit W. und A. und trocknet über $CaCl_2$. Eigenschaften wie bei β). JOCHUM (*Ueber die Einw. des unterschwefligs. Natrons auf Metallsalze, Dissert., Berlin* 1885, 15).

	Berechnet.	JOCHUM. Gefunden.	
Na	9.53	9.66	9.89
Cu	32.64	32.80	32.36
S	29.98	29.54	29.92

β) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Vgl. Salz b, β). — Man fügt kalt gesättigte $Na_2S_2O_3$-Lsg. zu konz. $CuSO_4$-Lsg. bis zur Grünfärbung, saugt das nach kurzer Zeit abgeschiedene gelbe Kristallpulver ab, wäscht mit W. und A. und trocknet über $CaCl_2$. — Zers. sich an der Luft bei 60° unter Dunkelfärbung und B. von SO_2 und $CuSO_4$. Unl. in W. und A. Durch verd. HCl weiße M., die sich ohne Entw. von SO_2 löst; nach einigen Sekunden und beim Erhitzen zersetzt unter Entwicklung von SO_2, Abscheidung von S und CuS und Färbung der Lsg. Ebenso verhalten sich verd. H_2SO_4 und HNO_3. Konz. H_2SO_4 färbt dunkelbraun. Wss. NH_3 gibt eine wasserhelle Lsg. Ll. in wss. $Na_2S_2O_3$ zu einer klaren Flüssigkeit. JOCHUM.

	Berechnet.	JOCHUM. Gefunden.	
Na	9.40	8.87	9.32
Cu	32.04	32.42	32.07
S	29.29	29.97	29.40

Berechnet man O aus S und H_2O aus der Differenz, so ergibt sich Na : Cu : S : O : H_2O = 0.39 : 0.51 : 0.94 : 1.40 : 0.36, bzw. 0.40 : 0.50 : 0.91 : 1.40 : 0.39. JOCHUM.

γ) *Mit* $8^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Man versetzt die Lsg. von $CuSO_4$ mit der für 2 Mol. berechneten Menge $Na_2S_2O_3$ in konz. Lsg., läßt einige Zeit stehen, wäscht mit wenig W., A. und Ae. und trocket auf Thon. Die Mutterlauge gibt ein ebenso kristallisiertes etwas weniger intensiv gefärbtes Salz von derselben Zus. — Goldgelber kristallinischer Absatz. Rk. wie bei Verb. f, β). ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.

	Berechnet.	ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. Gefunden.	
Na	9.30	9.42	9.31
Cu	32.04	32.98	32.59
S	29.11	28.56	28.34

f) $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3$. α) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man behandelt ein möglichst säurefreies CuCl mit wss. $Na_2S_2O_3$ und saugt das gelbe Salz ab, sobald das $Na_2S_2O_3$ es zu lösen beginnt. — Gelbe amorphe wenig beständige M. Zers. sich an der Luft bei 45°. Unl. in W., l. in wss. $Na_2S_2O_3$. Die zuerst gelbe Lsg. wird farblos und setzt gelbe CuS-haltige Nadeln mit 4.05 % Cu ab. JOCHUM (*a. a. O.*, 14).

	Berechnet.	JOCHUM. Gefunden.
Na	11.11	11.20
Cu	30.43	29.30
S	30.91	31.42

Direkt gefunden 10.35 Na, 31.90 Cu, 29.04 S, 2.74 Cl. Berechnet man Cl auf CuCl und zieht dieses von der angewandten Substanzmenge ab, so erhält man obige Zahlen. JOCHUM.

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — 1. Bildet sich nach RUSSELL beim Mischen der Lsgg. von 2 T. $Na_2S_2O_3,5H_2O$ und 1 T. $CuSO_4,5H_2O$ neben $2Na_2S_2O_3,3Cu_2S_2O_3,5H_2O$ und $2Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,3H_2O$. STETEFELDT. — 2. Man setzt $Na_2S_2O_3$-Lsg. zu konz. $CuSO_4$-Lsg. bis zur völligen Entfärbung und dann $CuSO_4$ bis zur Gelbfärbung zu. — Tiefgelber kristallinischer Absatz, aus

Prismen bestehend. Unl. in W. und A. Beim Stehen an der Luft und durch verd. Säuren zersetzt. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.

	Berechnet.	ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. Gefunden.		
Na	10.63	10.10	10.33	
Cu	30.22	30.37	30.46	30.06
S	29.57	28.82	28.89	

γ) Mit $2^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Man versetzt die konz. Lsg. von 2 Mol. $Na_2S_2O_3,5H_2O$ mit der von 1 Mol. $CuSO_4,5H_2O$ oder besser von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ mit einem großen Ueberschuß konz. Essigsäure und wäscht mit verd. A. — Weißer bis gelblich weißer Nd., durch W. gelb, besonders nach vorherigem Trocknen. Ziemlich ll. in Wasser. Gef. [als Mittel aus 7 unvollständigen Analysen ber. P.] 10.90 % Na, 28.28 % Cu, 29.48 % S, 32.15 % O, 10.29 % H_2O. CH. u. J. BHADURI.

δ) Mit 3 *Mol.* H_2O. — Man versetzt die k. Lsg. von 1 Mol. $CuSO_4,5H_2O$ in W. ($1:2^1/_2$) mit der von 2 Mol. krist. $Na_2S_2O_3$ (2:2), läßt bei gewöhnlicher Temp. oder in k. W. stehen, filtriert, wäscht mit wenig W. und läßt mehrere Stunden auf einer Thonplatte liegen. Bei Anwendung von $CuCl_2$ tritt leicht Verunreinigung durch CuCl und NaCl ein. VORTMANN; GIRARD. — Grünlichgelbe mkr. kleine prismatische Kristalle. Verwandelt sich beim anhaltenden Waschen oder Digerieren mit k. W. in $2Na_2S_2O_3,3Cu_2S_2O_3,8H_2O$ (S. 1126). VORTMANN. Geht, wie alle anderen ähnlichen Salze in der Kälte langsam in Cu_2S über. GIRARD.

		VORTMANN.		
Na	10.21	10.28		10.27
Cu	28.06	28.19	28.48	28.64
S_2O_3	49.72	49.37	49.62	49.41
H_2O	11.99	12.18		11.98
$Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,3H_2O$	99.98	100.02		100.30
S	28.41	28.14	28.26	

g) *Salze mit mehr als 1 Mol.* $Na_2S_2O_3$ *auf 1 Mol.* $Cu_2S_2O_3$. — Wenn man $2Na_2S_2O_3,3Cu_2S_2O_3$ und die ber. Menge $Na_2S_2O_3$ in W. löst und durch A. fällt, erhält man ölige Fll., die durch wiederholtes Verrühren mit erneuten Mengen von abs. A. immer zähflüssiger werden und schließlich zu leicht zerreiblichen kristallinischen gelblichen bis weißen Massen erstarren. Ohne Zers. aufzubewahren, sll. in W., aber an der Luft nicht zerfließlich. Durch Kochen mit W. schwierig zu zersetzen; das Filtrat vom Cu_2S enthält noch unzersetztes $Na_2S_2O_3$. Die Reihe dieser Doppelsalze kann beliebig ausgedehnt werden. VORTMANN.

g[1]) $Na_6Cu_4S_6O_{22}$. — Ist jedenfalls ein Gemenge. — Man fügt zu konz. $CuCl_2$-Lsg. kalt gesättigte $Na_2S_2O_3$-Lsg. Es fällt sofort eine braune leicht zersetzliche Verb. (vielleicht $Cu_2S_3O_7,2H_2O$) aus. Sie färbt sich bei weiterem Zusatz von $Na_2S_2O_3$ weiß, und es sinkt eine zähe breiartige M. zu Boden. Man gießt die Fl. schnell ab und trocknet die M. über H_2SO_4 auf Thon. (Gef. 14.72 % Na, 25.96 Cu, 19.67 S, 0.58 Cl). — Färbt sich beim Trocknen (durch den Gehalt an $CuCl_2$) grün. Zers. sich an der Luft bei 40°. Unl. in W. und A. Kaltes W. zers. unter Abscheidung großer gelblichweißer Flocken, die schnell braun werden und CuS fallen lassen, das durch sd. W. sofort entsteht. Ll. in wss. NH_3 und $Na_2S_2O_3$. JOCHUM (*a. a. O.*, 13).

g[2]) $2Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,4H_2O$. — Darst. und Eigenschaften s. oben. VORTMANN.

		VORTMANN. (Mittel.)
Na	14.70	14.49
Cu	20.19	20.00
S_2O_3	53.62	53.42
H_2O	11.48	11.76
$2Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,4H_2O$	99.99	99.67
S	30.66	29.84

Nach RUSSELL (vgl. f, β)) mit 3 Mol. H_2O.

g[3]) $3Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3$. *α) Mit* 2 *Mol.* H_2O. — 1. Aus der Lsg. von $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,CuS,4H_2O$ (S. 1131), in wss. $Na_2S_2O_3$ schlägt A. ein weißes Salz nieder. LENZ; RAMMELSBERG. — 2. Nach g). VORTMANN. — Vgl. a. *β*).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		RAMMELSBERG.
$3Na_2O$	186	24.83	23.93
Cu_2O	143	19.09	20.30
$4S_2O_2$	384	51.27	51.13
$2H_2O$	36	4.81	4.64
$3Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,2H_2O$	749	100.00	100.00

		VORTMANN.
Na	18.42	18.45
Cu	16.48	16.90
S_2O_3	59.66	59.80
H_2O	5.43	4.80
	99.99	99.95
S	34.10	34.22

Der Gehalt an H_2O ändert sich wohl mit der Stärke des verwendeten Alkohols. JOCHUM.

β) Mit 6 *Mol.* H_2O. — Man versetzt eine konz. Lsg. von $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ mit überschüssiger gesättigter $Na_2S_2O_3$-Lsg. bis zur Farblosigkeit, fällt mit abs. A., überschichtet das abgehobene Oel mit abs. A., stellt über H_2SO_4, saugt den A. von der erstarrten M. ab und trocknet auf Thon. — Das Gemisch der Komponenten färbt sich bei freiwilliger Verdunstung über H_2SO_4 oder $CaCl_2$ dunkel unter Zers. — Weiße feine Nadeln. Zers. sich unter Luftzutritt bei 70° unter Schwarzwerden, bei Luftabschluß entsteht Na_2SO_4, CuS, $CuSO_4$ unter Entweichen von W. und SO_2 und Sublimation von Schwefel. Ll. in W.; die farblose Lsg. scheidet beim Kochen CuS ab. HCl zers. sofort. JOCHUM (*a. a. O.*, 12).

	Berechnet.	JOCHUM. Gefunden. Aus $CuSO_4$.	Aus $CuCl_2$.
Na	16.82	16.52	18.27
Cu	15.36	15.12	16.34
S	31.21	31.66	35.02

Das aus $CuCl_2$ erhaltene Salz verwittert etwas im Exsikkator. Die Zahlen stimmen besser auf einen Gehalt von 2 Mol. H_2O (ber. 18.44 % Na, 16.83 Cu, 34.22 S). JOCHUM.

g[4]) $7Na_2S_2O_3,2Cu_2S_2O_3$. *α) Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Man versetzt die Lsg. von $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,H_2O$ (f, *α*) auf S. 1128) in wss. $Na_2S_2O_3$ mit $Na_2S_2O_3$ bis zum Farbloswerden, fällt mit A. und läßt die schwere ölige Fl. auf Thon erstarren. — Weiße aus feinen Nadeln bestehende Masse. JOCHUM (*a. a. O.*, 20).

	Berechnet.	JOCHUM. Gefunden.
Na	19.78	19.83
Cu	15.40	15.39
S	35.20	35.09

β) Mit 12 *Mol.* H_2O. — Man versetzt die Lsg. von $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,H_2O$ in wss. $Na_2S_2O_3$ mit A., trennt die breiige M. und läßt auf Thon erstarren. — Ganz schwach gelb gefärbte kleine Nadeln. Ziemlich beständig. Zers. sich an der Luft bei etwa 60°. L. in W. L. in stark verd. HCl unter Grünfärbung, die bald in Rot übergeht, wobei sich langsam S abscheidet und CuS entsteht. JOCHUM (*a. a. O.*, 19).

	Berechnet.	JOCHUM. Gefunden.	
Na	17.90	17.52	17.83
Cu	14.07	14.48	14.31
S	32.64	32.00	32.33

g[5]) $4Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,6H_2O$. — 1. Nach g) VORTMANN. — 2. Man mischt die Lsg. von $Na_2S_2O_3$ mit der überschüssigen von $CuSO_4$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ bei —10°. KESSEL (*Ber.* **10**, (1877) 1678, 2000). — Gibt beim Kochen mit W. CuS, Na_2SO_4 und Spuren freier H_2SO_4. KESSEL.

		Vortmann.		Kessel.	
Na	18.82		19.26	18.86	18.87
Cu	12.93	13.11	13.84	12.94	13.01
S_2O_3	57.22	57.20	57.29		
H_2O	11.03		10.28	19.78	
$4Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,6H_2O$	100.00		100.67		
S	32.71	32.98		22.10	22.24

Kessel läßt den Gehalt an H_2O in der Formel zweifelhaft. P.

2. *Natriumcuprothiosulfat-Cuprisulfid.* a) $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,2CuS$. — Ist die Zus. des aus der Lsg. von $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,CuS$ in HCl durch A. niedergeschlagenen Salzes (vgl. S. 1135) nach Abzug des Cl als NaCl. Kessel (*Ber.* **11**, (1878) 1586).

			Kessel.
2Na	46	7.82	7.33
4Cu	254	43.19	43.62
6S	191	32.65	32.93
6O	96	16.32	
$Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,2CuS$	587	99.98	

b) $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,CuS,4H_2O$. — 1. Die gemischte k. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ und überschüssigem $CuSO_4$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ — die durch zeitweises Einwerfen von Schnee auf 0° zu halten ist, Kessel (*Ber.* **11**, (1878) 1582) — gibt in kurzer Zeit einen dicken eigelben kristallinischen Nd., den man schnell auf dem Filter sammelt, mit schwach essigsaurem W. wäscht und schnell in der Luftleere über H_2SO_4 trocknet. Sind die Lsgg. beim Mischen warm, so entsteht ein brauner Nd.; auch der gelbe bräunt sich, wenn man zu langsam filtriert und wäscht, ebenso wenn er gelinde erwärmt wird. C. Lenz (*Ann.* **40**, (1841) 99). Der beim Verhältnis 8 Mol. $Na_2S_2O_3$: 6 Mol. $CuSO_4$ bei 45° entstehende braune Nd. zerfällt schon bei 50° in Na_2SO_4, CuS, Cu_2S und SO_2. Girard. Alle möglichen Mischungsverhältnisse geben diese Verb., nur nicht 2 Mol. $Na_2S_2O_3$ auf 1 Mol. Cuprisalz. Ch. u. J. Bhaduri. Es reagieren 5 Mol. $Na_2S_2O_3$ auf 3 Mol. $CuSO_4$ unter unmittelbarer B. der Verb. neben 3 Mol. Na_2SO_4 und H_2SO_4. Siewert (*Z. ges. Naturw.* **26**, 491; *Pogg.* **56**, 323; *J. B.* **1866**, 257). Das Mol.-Verhältnis muß sein 2 : 1; zunächst entsteht aus 2 Mol. $Na_2S_2O_3$ und 2 Mol. $CuSO_4$ das Salz $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3$; CuS stammt nicht von CuS_2O_3. Kessel. Kocht man mit einem großen Ueberschuß von $Na_2S_2O_3$, so mengt sich infolge Zers. des $Na_2S_2O_3$ durch H_2SO_4 Schwefel bei, Kessel (*Ber.* **10**, 1677 u. 2000; *J. B.* **1877**, 273), sonst nicht, Renesse (*Maandbl. voor natuurwetenschap* **3**, (1872) 73; *J. B.* **1877**, 274). — 2. Man verfährt nach 1) bei +10° oder 0°. Die bei +10° erhaltene Verb. hat das Verhältnis Na : Cu : S = 1 : 1.35 : 2.18, die bei 0° gewonnene = 1 : 1.35 : 1.95. Bei —10° entsteht eine Verb. mit Na : Cu : S = 1 : 0.25 : 0.866 oder annähernd 4 : 1 : 4, die sich gegen sd. W. wie dieses Salz verhält. Kessel (*Ber.* **10**, (1877) 1678).

Wl. in Wasser. Lenz. W. von 80° gibt unter Neutralisation der frei werdenden H_2SO_4 : Cu_2S, CuS, Na_2SO_4 und viel $Na_2S_2O_3$, sd. W. zers. in CuS, SO_2 und Na_2SO_4, vielleicht neben etwas freier H_2SO_4. Kessel. — Alkalilauge scheidet CuOH ab neben Cu_2S, das nach Bhaduri erst sekundär entsteht. Lenz. NH_3 löst farblos, die Lsg. wird an der Luft langsam blau, Kessel, löst mit braungelber Farbe, die an der Luft bald in Dunkelblau übergeht. Lenz; die Lsg. wird durch überschüssiges $(NH_4)HS$ nicht gefällt. Peltzer (*Ann.* **126**, 352; **128**, 187; *J. B.* **1863**, 276). — Verd. Mineralsäuren lösen teilweise und scheiden teilweise CuS ab. Kessel. Konz. H_2SO_4 zers. sofort, verd. entwickelt beim Kochen SO_2, fällt CuS und färbt sich durch CuO grünlich. K. HCl verwandelt ohne Entwicklung von SO_2 in eine weiße M., heiße entwickelt SO_2, fällt CuS und nimmt Cu_2O auf. Lenz. Die weiße M. enthält kein Cl; Na : Cu : S im Verhältnis 3 : 1 : 3; ist trocken unveränderlich, färbt sich an feuchter Luft oder durch W. blau, später unter Entwicklung von SO_2 und Abscheidung von CuS braun, verhält sich gegen sd. W. wie die ursprüngliche Verb. Kessel. L. in verd. HCl ohne merkliche Veränderung; konz. HCl scheidet die weiße kristallinische NaCl-haltige Verb. IV, D) ab; nach einer

Weile entwickelt sich in beiden Fällen plötzliche SO_2 unter Braunfärbung der überstehenden Fl. CH. u. J. BHADURI. — Ll. in wss. $Na_2S_2O_3$; unl. in Alkohol. LENZ. L. in k. verd. Essigsäure; die Lsg. gibt mit Alkalien einen Nd. von CuOH. KESSEL.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		LENZ.	SIEWERT.	KESSEL. nach 1).	KESSEL. nach 2). bei 10°.	bei 0°.
2Na	46	8.16	8.31	8.20	8.53	9.08	8.95
3Cu	190.5	33.75	33.09	33.47	34.16	33.80	33.41
5S	160	28.33	28.32	28.21	28.78	27.55	24.58
6O	96	15.00					
$4H_2O$	72	12.76		12.49	11.07	9.44	10.61
$Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,CuS,4H_2O$	564.5	100.00					

LENZ bestimmte H_2O nicht und gab die Zus. $2Na_2S_2O_3,3Cu_2S_2O_3,5H_2O$ an, die nur 8.01 % H_2O fordert, während SIEWERT bei drei direkten Bestt. 12.86, 11.76 und 12.85 % H_2O fand. Das KESSEL'sche Salz hat einen anderen Gehalt an H_2O. Nach CH. u. J. BHADURI enthält die Verb. primär kein Cu_2S. Ist nach JOCHUM ein Zersetzungsprodukt des Salzes $4Na_2S_2O_3,5Cu_2S_2O_3,8H_2O$ (e, β) auf S. 1128).

3. *Natriumcuprothiosulfat-Natriumsulfat.* $3Na_2S_2O_3,5Cu_2S_2O_3,2Na_2SO_4,H_2O$. — Ist vielleicht identisch mit $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3$. — Man fügt zu konz. Lsg. von $CuSO_4$ kalt gesättigtes wss. $Na_2S_2O_3$ bis zur Gelbfärbung, läßt 24 Stdn. stehen, saugt ab, wäscht mit W. und A. und trocknet über $CaCl_2$. — Gelbe Nadeln. Zersetzt sich an der Luft bei 65°. Erhitzen bei Luftabschluß gibt $CuSO_4$, CuS und Na_2SO_4 unter Entweichen von W. und SO_2. Die Lsg. in HCl und in NH_3 gibt mit $BaCl_2$ eine Trübung. Die Eigenschaften stimmen im wesentlichen mit denen des HAUER'schen Salzes $Cu_2S_6O_7,2H_2O$ (S. 858) überein. JOCHUM (*a. a. O.*, 9).

	Berechnet.	JOCHUM. Gefunden.	
Na	11.80	11.68	11.67
Cu	32.04	32.39	32.34
S	29.30	29.44	29.28

4. *Natriumcuprocuprithiosulfat-Ammoniak.* $2Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,CuS_2O_3,4NH_3$. a) *Wasserfrei.* — 1. Durch Zusatz einer konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ zu der Lsg. eines Cuprisalzes oder von CuCl (dann unter Absorption von O) in wss. NH_3, besonders bei gelindem Erwärmen. SCHÜTTE. Man versetzt die eine Hälfte einer Lsg. von $CuSO_4$ mit wss. NH_3, die andere mit $Na_2S_2O_3$ im Ueberschuß, gießt vorsichtig zusammen und rührt stark. PELTZER. Man läßt eine Lsg. von CuCl in wss. $Na_2S_2O_3$ 6 bis 8 Tage stehen, filtriert vom Cu_2S ab und fügt einen starken Ueberschuß an NH_3 zu. SIEWERT. — 2. Die Lsg. von Verb. 2, b) in wss. NH_3 wird (an der Luft, LENZ) blau und setzt bald reichlich Kristalle dieser Verb. ab. PELTZER.

Violette luftbeständige kleine Nadeln, SCHÜTTE; Mehl aus schön dunkelblauen, diamantglänzenden, wahrscheinlich monoklinen Kristallen, PELTZER; dunkelblau mit etwas violettem Schein, schön glasglänzend, rhombisch (gerade rhombische Säule, mit Abstumpfungsflächen der stumpfen Säulenkante, auf die eine rhombenoktaedrische Endigung aufgesetzt ist). SIEWERT. — Bei 100° unter Entw. von wasserfreiem NH_3 braun, SCHÜTTE; verliert in 6 Stunden bei 100° nur 0.3 % und zers. sich sehr wenig; riecht beim Reiben nach NH_3, PELTZER; entwickelt in höherer Temp. NH_3, $(NH_4)_2SO_3$ und S (nach PELTZER Amidosulfinsäure (Bd. I, 1, 682)) und hinterläßt einen schwarzen Rückstand von CuS und Na_2SO_4, SCHÜTTE, mit wenig $Na_2S_2O_3$ gemengt. PELTZER. — Verpufft im Gemisch mit $KClO_3$ beim Schlag, entzündet sich schon beim Reiben und entflammt bei Berührung mit einer glühenden Kohle wie Schießpulver unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. PELTZER. — Zers. sich mit k. W., SCHÜTTE, unter grünlicher Färbung. PELTZER. L. in h. W. (wohl wegen Ueberschuß an NH_3), scheidet aber, wenn man einige Zeit erwärmt, sämtliches Cu als CuS ab. SCHÜTTE.

Beim Erwärmen mit W. entweicht NH_3, es fallen weiße Flocken, dann CuS nieder, während die farblos gewordene Fl. noch Cu enthält, das auf Zusatz von HCl unter Abscheidung von S und Entw. von SO_2 als CuS fällt. Peltzer. — Säuren zers. schon bei gewöhnlicher Temp. unter Abscheidung von S und Entw. von SO_2. Schütte. Verd. k. HCl löst unter Abscheidung eines schweren Salzes (wahrscheinlich $3Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,2H_2O$; die Ausdrücke im Original sind nicht klar, Jörgensen), wobei sich die Fl. zuerst grün, dann braun durch CuS färbt. Peltzer. Die anfangs farblose Lsg. in verd. schwach erwärmtem HCl färbt sich allmählich gelb, rot, braun bis schwarz durch B. von CuS. Siewert. Essigsäure löst ohne Entw. von SO_2 zur gelblichgrünen, schnell schön grün werdenden Fl., die sich im Sonnenlichte augenblicklich zers., und aus der A. zuerst ein weißes, dann ein kanariengelbes, ziemlich beständiges, ammoniakfreies Salz abscheidet (wahrscheinlich $Na_2S_2O_3$, $Cu_2S_2O_3$,CuS,$4H_2O$). Letzteres wird von KOH unter Fällung von pomeranzengelbem CuOH oder Cu_2O,CuO,H_2O (S. 736) zers., ohne daß sich selbst in der Wärme Spuren von schwarzem $Cu(OH)_2$ bilden. Das alkoh. Filtrat vom gelben Salz ist blau und enthält CuO, NH_3, Na_2O, H_2SO_4, nicht $H_2S_2O_3$. Die mit NH_3 übersättigte Lsg. in Essigsäure gibt mit $(NH_4)HS$ einen rotbraunen Nd., der sich in überschüssigem $(NH_4)HS$ leicht mit braungelber Farbe löst. Peltzer. — NH_3-haltiges W. löst, Peltzer, beim Kochen. Siewert. L. in wss. $Na_2S_2O_3$. KOH und W. scheiden beim Kochen Cu_2O und CuO zuerst mit gelber, dann mit brauner Farbe aus, zugleich entweicht NH_3, Peltzer; es scheidet sich Cu_2O,CuO,H_2O ab. Siewert. — In der Lsg. in Essigsäure entsteht durch NaCl nach einiger Zeit ein schwerer weißer Nd. von einem $H_2S_4O_6$-haltigen Cuprosalz, durch $K_4Fe(CN)_6$ ein rosafarbener Nd. Aus der Lsg. in konz. Essigsäure schlägt Fe oder Zn unter Entw. von H Kupfer nieder, bald tritt weitere Zers. ein. Mit konz. $AgNO_3$ entsteht [in der essigsauren Lsg.?] eine graue Fällung, dann ein grüner Nd., der CuO, Ag und $H_2S_2O_3$ enthält, sich in NH_3 blau löst, leicht unter Abscheidung von Ag_2S zersetzbar ist und beim Trocknen Metallglanz annimmt. Peltzer.

	Berechnet von Jörgensen.		Schütte.
$2Na_2O$	124	15.54	15.76
Cu_3O_2	222.5	27.86	26.64
$4S_2O_2$	384	48.08	47.69
$4NH_3$	68	8.52	9.90
$2Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,CuS_2O_3,4NH_3$	798.5	100.00	99.99

Oder:	Berechnet von Jörgensen.		Siewert.	Peltzer.	
4Na	92	11.51	11.80	11.79	11.69
3Cu	190.5	23.86	23.67	23.77	23.48
8S	256	32.06	31.86	31.13	
12O	192	24.06			
4N	56	7.01	6.91	} 9.22	9.71
12H	12	1.50	1.88		
$2Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,CuS_2O_3,4NH_3$	798.5	100.00			

Nur Schütte bestimmte CuO und Cu_2O in der Verb. und fand das Verhältnis etwas wechselnd, im Mittel 3 Mol. Cu_2O auf 1 Mol. CuO (gef. 22.63% Cu_2O, 4.01% CuO). Die Zus. ist daher jedenfalls komplizierter als obige Formel angibt. Den von Schütte, Peltzer und Siewert gefundenen Zahlen entspricht die Zus. $14Na_2O$, $9Cu_2O$, 3CuO, $28S_2O_2$, $28NH_3$, die aber zu keiner einfachen Formel führt. Jörgensen (Vorige Aufl. d. Handb.). Vgl. Verb. 5.)

b) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Versetzt man die intensiv dunkelblaue wss. Lsg. des $CuS_2O_3,4NH_3$ (s. Nachtrag) mit gesättigter Lsg. von $Na_2S_2O_3$, so wird sie fast schwarz, beginnt sich aber bald zu entfärben unter Auskristallisieren dieser Verb. Die B. erfolgt selbst in sehr verd. Lsgg. Daher gelingt die Darst. von Natriumcuprithiosulfat-Ammoniak auch bei Erhöhung der Konz. an NH_3

nicht. Entsteht ferner als Nebenprodukt bei der Darst. von $CuS_2O_3,4NH_3$. — Violette Nadeln. Wl. in wss. $Na_2S_2O_3$. PUDSCHIES (*Zur Kenntnis der Kupferammoniaksalze, Dissert., Strassburg* [o. J.], 54).

		PUDSCHIES.
Na	11.05	11.38
Cu	22.68	22.58
S_2O_3	53.78	54.02
NH_3	8.16	8.36
H_2O	4.33	
$2Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,CuS_2O_3,4NH_3,2H_2O$	100.00	

5. *Ammoniumnatriumcuprothiosulfat-Ammoniak.* $(NH_4)_2S_2O_3,4Na_2S_2O_3,3Cu_2S_2O_3,6NH_3$. — Man läßt die Lsg. von Cu_2O in NH_3 im Gemisch mit ausgekochter Lsg. von $Na_2S_2O_3$ über Nacht in einer verschlossenen Flasche stehen. Läßt man eine konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ mit einer ammoniakalischen Lsg. von Cuprisalz kurze Zeit stehen, so erhält man tiefblaue Kristalle (siehe Verb. 4), die beständig an der Luft, l. in NH_3 sind und durch W. zers. werden. Sie können nicht gereinigt werden, da sich die Lsg. selbst in NH_3 zers. Entfärbt man die Lsg. in NH_3 gerade durch verd. H_2SO_4 und fügt wss. $(NH_4)SCN$ zu, so fällt bei schnellstem Arbeiten CuSCN, so daß also das Cu als Cuprosalz zugegen ist und 4) wahrscheinlich ein teilweise oxydiertes Prod. darstellt. — Tiefblaue kleine tetragonale Nadeln von süßem Geschmack. Nähere kristallographische Angaben von A. P. BROWN u. CH. TRAVIS a. a. O. Trocken ziemlich beständig. Explodiert beim Reiben mit $KClO_3$. W. gibt infolge teilweiser Zers. eine trübe Lsg. L. in NH_3; die blaue Lsg. absorbiert sehr schnell O aus der Luft und setzt CuS ab. L. in verd. H_2SO_4 und Essigsäure zu einer farblosen Fl., die schon nach kurzer Zeit starke Rkk. auf Cuprisalz gibt. SHINN (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 947).

		SHINN.
Na_2O	15.53	15.50
Cu_2O	26.69	26.51
S_2O_2	48.12	47.66
NH_3	8.53	8.66
H_2O	1.12	
$(NH_4)_2S_2O_3,4Na_2S_2O_3,3Cu_2S_2O_3,6NH_3$	99.99	

IV. Kupfer, Natrium und Chlor. *Uebersicht:* A. Natriumkupferchloride, S. 1134. — B. Natriumcuprothiosulfat-Cuprochlorid, S. 1135. — C. Natriumcuprothiosulfat-Natriumchlorid, S. 1135. — D. Natriumchloridhaltiges Natriumcuprothiosulfat-Cuprisulfid, S. 1135.

A. *Natriumkupferchloride.* a) *Natriumcuprochlorid.* — MITSCHERLICH nimmt die Formel 2NaCl,CuCl an, konnte aber keine bestimmten Kristalle erhalten. — 1. Aus dem Cuprisalz durch Erhitzen. DIEFFENBACH (*D. R.-P.* 197955 (1906)). — 2. Setzt sich auf dem in NaCl-Lsg., die festes NaCl enthält, tauchenden Schenkel eines Kupferbogens ab, wenn den anderen $CuSO_4$-Lsg. mit CuO umgibt, die von der ersteren Fl. durch einen Asbeststopfen im unteren Ende eines U-Rohres getrennt ist. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* **41**, (1829) 33; *Traité d'Él.* 2, (1855) 86). — 3. CuCl löst sich reichlich in wss. NaCl. BOUSSINGAULT (*Ann. Chim. Phys.* **51**, (1832) 352). — Wasserhelle Tetraeder, die bei längerer Dauer des Vers. 2) grün werden. BECQUEREL. Verflüchtigt sich nicht bis 550° im Tiegel, bis 510° im HCl-Luft-Strom. DIEFFENBACH. Zers. sich sehr leicht. CHASSEVANT (*Ann. Chim. Phys.* [6] **30**, (1893) 32). Die nach 3) erhaltene Lsg. gibt mit Alkalien einen pomeranzengelben, mit $K_4Fe(CN)_6$ einen weißen Nd. BOUSSINGAULT.

b) *Natriumcuprocuprichlorid.* — Konnte nicht in fester Form dargestellt werden. — Aus der kochend bereiteten braunen Lsg. von 1 Mol. $CuCl_2$, 2 Mol. CuCl und 2 Mol. NaCl scheidet sich beim Erkalten reichlich CuCl aus. Auf Zusatz von 1 Vol. A. und 1 Vol. Ae. setzt sich ein braunes Oel ab, das auf 2 Mol. CuCl 2 Mol. $CuCl_2$ und 6 Mol. NaCl enthält. Bei Gegenwart von mehr NaCl hatte die Oelschicht auf 2 Mol. CuCl 2 Mol. $CuCl_2$ und 10 Mol. NaCl. SIEWERT (*Z. ges. Naturw.* **26**, (1842) 486).

c) *Natriumcuprichlorid.* $2NaCl,CuCl_2$. — 1. Aus den Komponenten. — 2. Eine Lsg. von $CuCl_2,2H_2O$ in konz. HCl wirkt auf festes NaCl nicht. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* **19**, (1899) 331). Die konz. Lsgg. der Komponenten in konz. HCl geben keinen Nd. ZWICK bei GODEFFROY (*Ber.* 8, (1875) 10). — Geht beim Erhitzen in a) über. DIEFFENBACH. In Lsgg., die in 100 ccm W. 4.615 g $CuCl_2$ neben 5 bis 15 g NaCl enthalten, sind keine Komplexe, da die Siedepunktserhöhungen dieselben sind wie die durch 2 g NaCl hervorgerufenen. BENRATH (*Z. anorg. Chem.* 58, (1908) 258).

B. *Natriumcuprothiosulfat-Cuprochlorid.* $2Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,2CuCl$. — Bei Einw. einer konz. wss. Lsg. von 2 Mol. $Na_2S_2O_3$ auf 4 Mol. CuCl entsteht eine weiße kristallinische M. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.

	Berechnet.	ROSENHEIM u. STEINHÄUSER. Gefunden.	
Na	12.21	12.44	12.21
Cu	33.70	32.68	33.00
S	25.51	25.76	26.04
Cl	9.43		

C. *Natriumcuprothiosulfat-Natriumchlorid.* a) $5Na_2S_2O_3,9Cu_2S_2O_3,8NaCl,12H_2O$. — Man fügt nach und nach gesättigte $Na_2S_2O_3$-Lsg. zu einer gesättigten Lsg. von $CuCl_2$, wäscht mit wenig W. und mit A. Als Lösungsmittel kann verd. Essigsäure genommen werden. — Weißer staubfeiner Nd. Kann ohne Zers. im Dampftrockenschrank erhitzt werden. CH. u. J. BHADURI (*a. a. O.*, 16).

	Berechnet.	BHADURI. Gefunden.
Na	11.45	11.58
Cu	31.46	31.93
S	24.78	25.14
Cl	7.85	7.37
H_2O	5.97	5.85
Zur vollständigen Oxydation nötiger O	28.76	28.66

Die gef. Zahlen sind als Mittel aus 16 unvollständigen Analysen berechnet. P.

b) $2Na_2S_2O_3,3Cu_2S_2O_3,4NaCl,8H_2O$. — Das unter A, b) erwähnte braune Oel löst sich unter Entfärbung beim Eintropfen in eine k. gesättigte Lsg. von $Na_2S_2O_3$. Bei weiterem Zusatz färbt sich letztere gelb und setzt die Verb. ab, die abgepreßt und in der Luftleere getrocknet wird. — Weiß, luftbeständig, amorph, u. Mk. gelb durchscheinend. L. in wss. $Na_2S_2O_3$. SIEWERT.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		SIEWERT (Mittel).
8Na	184	13.04	12.96
6Cu	381	27.00	27.27
10S	320	22.68	22.96
15O	240	17.01	
4Cl	142	10.06	9.85
$8H_2O$	144	10.21	12.70
$2Na_2S_2O_3,3Cu_2S_2O_3,4NaCl,8H_2O$	1411	100.00	

D. *Natriumchloridhaltiges Natriumcuprothiosulfat-Cuprisulfid.* — a) $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,CuS,4H_2O$ löst sich nach dem Trocknen über H_2SO_4 in sehr konz. HCl von 0° tiefdunkelbraun. A. schlägt ein schokoladenbraunes Pulver nieder (im Filtrat ist viel $CuCl_2$). Man wäscht den Nd. wiederholt mit A., dann mit Ae. und trocknet über H_2SO_4. — Zers. sich beim Erhitzen in CuS, SO_2, S, Na_2SO_4. L. in W. und verd. HCl unverändert. Beim Kochen wird die wss. Lsg. nicht verändert, die Lsg. in HCl gibt SO_2 und CuS. Die wss. Lsg. wird durch NH_3 und NH_4SH, die verd. durch NaOH in der Kälte nicht verändert. Die konz. Lsg. läßt durch NaOH : Cu_2O und CuS; durch sd. NH_3 : CuS fallen. (Gef. 16.92 % Na, 27.30 Cu, 20.01 S, 19.04 Cl, 6.05 H_2O; zieht man Cl in Verb. mit Na ab, so erhält man die Verb. III, D, 2, a) [S. 1131]). KESSEL (*Ber.* **11**, (1878) 1585).

b) Man verreibt das bei —10° dargest. gelbe Salz III, D, 2, b) in einem flachen unter 0° abgekühlten Porzellanmörser mit sehr konz. HCl von —10°, bis sich keine gelben Punkte mehr erkennen lassen, spült die weiße M. mehrmals mit konz. HCl von 0° ab, wäscht mit A. und Ae. und trocknet in Ggw. von H_2SO_4 an der Luftpumpe. — Weißes sandiges Pulver. An trockner Luft unveränderlich. Trocken erhitzt gibt es CuS, Cu_2S, Na_2SO_4 und S, wie Verb. III, D, 2, b); dann ist durch W. NaCl auszuziehen. Wird an feuchter Luft oder durch W. blau und unter Abscheidung von CuS und SO_2 braun. Kochendes W. zers. wie die Verb. III, D, 2, b). Ziemlich l. in sehr verd. k. Essigsäure; die Lsg. gibt mit Alkalien Cu_2O. L. z. T. in Mineralsäuren, selbst sehr verd., und in W., z. T. zers. unter Abscheidung von CuS. Die trockene Verb. wird durch sehr konz. NaOH rot unter Abscheidung von Cu_2O. Zerreiben mit sehr starker alkoh. NaOH gibt Cu_2O und $Na_2S_2O_3$. L. in NH_3, bei Luftzutritt blau. (Gef. 21.97% Na, 16.71 Cu, 23.25 S, 7.46 Cl, 3.83 S. Betrachtet man NaCl als Verunreinigung und zieht es ab, so hat man 19.55 Na, 18.13 Cu, 26.54 S, 4.36 H_2O. Das Atomverhältnis 3Na : 1Cu : 3S verlangt: 20.44 Na, 18.95 Cu, 27.75 S). Kessel (*Ber.* **10**, (1877) 1679).

V. Kupfer, Natrium und Phosphor. — *Uebersicht:* A. *Natriumcuprophosphat*, S. 1136. — B. *Natriumcupriphosphate.* a) Orthophosphate, S. 1136. — b) Pyrophosphate, S. 1136. — c) Trinatriumcupritriphosphat, S. 1138. — d) Natriumcupritetrametaphosphat, S. 1139. — e) Natriumcuprihexametaphosphat, S. 1139.

A. *Natriumcuprophosphat.* — Man fügt wss. NaH_2PO_4 zu $CuSO_4$-Lsg., die durch Hydroxylamin entfärbt ist. Péchard (*Compt. rend.* **136**, (1903) 506).

B. *Natriumcupriphosphate.* a) *Orthophosphate.* α) *Allgemeines.* — Mit Phosphorsalz bildet CuO in der Lötrohrflamme eine Perle, über die S. 707 zu vergleichen ist. — Ein lösliches Doppelphosphat entsteht beim Zusammenschmelzen von 3 Mol. Na_2HPO_4, 2 Mol. CuO und 2 Mol. P_2O_5. Raspe (*D. R.-P.* 78324 (1893)). — Der aus 3 Mol. $CuSO_4$ und 4 Mol. Na_2HPO_4 heiß gefällte und vollständig ausgewaschene Nd. hat nach dem Trocknen bei 100° bis 110° auf 4 Mol. P_2O_5 2 Mol. Na_2O und 9 Mol. CuO (gef. 8.84% Na_2O, 46.45 CuO, 38.32 P_2O_5, 6.75 H_2O) und ist jedenfalls ein Gemenge. Weineck (*Ann.* **156**, 57; *C.-B.* **1870**, 738). Vgl. $Cu_3(PO_4)_2$ auf S. 970.

β) $Na_2Cu_2(PO_4)_2$. — Man schmilzt Natriummetaphosphat mit überschüssigem CuO. Wird auch durch $Na_4P_2O_7$ erhalten. — Zerbrochene Prismen, nach 2 rechtwinkligen Richtungen gruppiert. Schräge Auslöschung. Ouvrard (*Compt. rend.* **111**, (1890) 179). — Das Trinatriumphosphat gibt ein Gemisch von CuO und Cu_2O, gemengt mit amorpher Masse. Ouvrard.

γ) $Na_6Cu_3(PO_4)_4$. — 1. Man schmilzt Phosphorsalz mit CuO bis zur Sättigung und läßt erkalten. Bläuliches kristallinisches Pulver. Schm. zu einem grünen Glase. Unl. in Essigsäure, l. in stärkeren Säuren. Wallroth (*Bull. soc. chim.* [2] **39**, (1883) 319). — 2. Man schm. Natriummetaphosphat mit CuO. Blaue und lavendelblaue dichroitische, wahrscheinlich klinorhombische Prismen. Ouvrard.

	Berechnet.	Wallroth. Gefunden.
CuO	33.52	33.84
P_2O_5	40.17	40.55

b) *Natriumcupripyrophosphate.* α) $Na_4P_2O_7,3Cu_2P_2O_7$. α¹) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Man kocht überschüssiges frisch gefälltes $Cu_2P_2O_7$ mit einer Lsg. von $Na_4P_2O_7$ (siehe Salz α³)), filtriert heiß, läßt erkalten und erhitzt auf 100°. Scheint auch beim Digerieren von $Cu(OH)_2$ mit der Lsg. eines starken Ueberschusses von $Na_4P_2O_7$ zu entstehen. — Weiße kristallinische Krusten. Verwittert sehr leicht. Unl. in Wasser. Fleitmann u. Henneberg (*Ann.* **65**, 387; *J. B.* **1847/48**, 354). — Konnte auf ähnliche Weise wie das Triphosphat (S. 1138) nicht erhalten werden. Stange.

	Berechnet von Jörgensen.		Fleitmann u. Henneberg.
$2Na_2O$	124	9.58	9.98
$6CuO$	477	36.82	36.36
$4P_2O_5$	568	43.87	
$7H_2O$	126	9.73	9.75
$Na_4P_2O_7,3Cu_2P_2O_7,7H_2O$	1295	100.00	

α^2) *Mit* 20 *Mol.* H_2O. — Als *Trikupfernatriumpyrophosphat* von Stange $Na_2CuP_2O_7, Cu_2P_2O_7,10H_2O$ geschrieben. — Man setzt zur Lsg. von $5Na_2O,3P_2O_5$ eine Lsg. von $CuSO_4$, bis ein bleibender Nd. entsteht, und filtriert. Das Filtrat trübt sich bald und scheidet nach ein paar Tagen ein kristallinisches Pulver ab. — Hellgrünes nach längerem Aufbewahren fast weißes sandiges Kristallmehl. Wird beim Entwässern von blau aus grün und hellgrün und sintert nur selbst bei starkem Erhitzen, ohne seine Löslichkeit in HCl und HNO_3 zu verlieren. Unl. in W., l. in HNO_3. Stange (*Dissert., Rostock* 1896, 24; *Z. anorg. Chem.* 12, (1896) 456).

		Stange.		
Na_2O	8.13			
CuO	31.14	31.53	31.62	
P_2O_5	37.18	37.18		37.25; 37.16; 37.17
H_2O	23.55	23.55	22.62	
$Na_2Cu_3P_4O_{14},10H_2O$	100.00			

α^3) *Mit* 21 *Mol.* H_2O. — 1. Man kocht gesättigte Lsg. von $Na_4P_2O_7$ mit $Cu_2P_2O_7$ und läßt abkühlen. — 2. Man läßt die bei 60° bis 70° bereiteten Lsgg. unter Rühren abkühlen. — Schwachblaue mkr. rhombische Tafeln. Schmilzt beim Glühen und erstarrt zu einer hellblauen kristallisierten M. Unl. in W., l. in der Lsg. von $3Na_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7$. Pahl (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* 1873, Nr. 7, 41).

	Wasserfrei.	Pahl. Nach 1).		2)
Na_2O	10.61			
CuO	40.78		40.21	40.96
P_2O_5	48.61	49.53		48.65
$Na_4P_2O_7,3Cu_2P_2O_7$,	100.00			

H_2O: gef. bei 4 Bestt. 24.36 bis 22.90 %, ber. 24.44 %. Pahl.

β) $Na_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7,12H_2H$. — Die Mutterlauge von der Einw. von $Na_4P_2O_7$ auf überschüssiges $Cu_2P_2O_7$ (siehe α')) gibt bei weiterem Eindampfen im Wasserbade — bei 40°, Pahl — einen Absatz, der besonders bei langsamem Abdampfen deutlich kristallinisch wird. Fleitmann u. Henneberg. Er enthält 12 Mol. H_2O, Persoz (*Ann. Chim. Phys.* [3] 20, 315; *J. B.* 1847/48, 353); 1⅓ Mol., Pahl; bei 100° 1⅓ Mol. H_2O. Fleitmann u. Henneberg. — Hellblau, Fleitmann u. Henneberg, Pahl; himmelblau, Persoz. Schmilzt beim Glühen, Fleitmann u. Henneberg, und erstarrt bei schnellem Abkühlen zu einer dunkelgrünen glasigen, bei langsamem (ohne daß ein Gewichtsunterschied nachzuweisen ist) zu einer hellblauen kristallinischen Masse. Pahl. Unl. (wl., Pahl) in Wasser. Fleitmann u. Henneberg.

Lufttrocken?	Berechnet von Jörgensen.		Persoz.
$2Na_2O$	124	15.84	52.3
$2P_2O_5$	284	36.27	
$2CuO$	159	20.31	30.3
$12H_2O$	216	27.58	27.4
$Na_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7,12H_2O$	783	100.00	100.0

Bei 100°.	Berechnet von Jörgensen.		Fleitmann u. Henneberg.
$3Na_2O$	186	20.98	
$3CuO$	238.5	26.89	26.61
$3P_2O_5$	426	48.06	48.64
$2H_2O$	36	4.07	
$3(Na_2CuP_2O_7),2H_2O$	886.5	100.00	

Geglüht.	Berechnet von Jörgensen.		Fletmann u. Henneberg.	Pahl. (Wasserfrei.)		
$2Na_2O$	124	21.87				
$2CuO$	159	28.04	27.41	27.69	27.14	27.91
$2P_2O_5$	284	50.09		50.36	50.34	
$Na_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7$	567	100.00				

H_2O: gef. bei 3 Bestt. 4.33 bis 4.07 %, ber. 4.06 %. Pahl.

γ) $3Na_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7,32$ (bzw. 24)H_2O. — 1. Die Mutterlauge von $Na_4P_2O_7$, $Cu_2P_2O_7$ gibt bei freiwilligem Verdunsten zuerst Kristalle von $Na_4P_2O_7$ — von Na_2HPO_4, wenn die Lsgg. lange gekocht waren, Pahl —, dann, wenn die Lsg. Sirupkonsistenz angenommen hat, diese Verb. Fleitmann u. Henneberg; Pahl. — 2. Man löst $Cu_2P_2O_7$ in der Lsg. von $Na_4P_2O_7$ bei gewöhnlicher Temp. Pahl. Die Existenz des Salzes in dieser Lsg. haben schon Fleitmann u. Henneberg angegeben. — Das Salz hat 24 Mol. H_2O, Persoz (Darst. nicht angegeben), nur wenn es bei Sommerwärme kristallisiert, bei 13° 32 Mol., Pahl; bei 100° getrocknet 4 Mol. (gef. 5.86, ber. 6.11 %). Fleitmann u. Henneberg. — Blaue, Fleitmann u. Henneberg, himmelblaue, Persoz, Kristallwarzen; Kristallgruppen, nach dem Umkristallisieren 2.5 cm lange trikline Prismen. Pahl. Sintert unter 100° stark und schmilzt in seinem Kristallwasser; schmilzt beim Glühen wieder und erstarrt bei schnellem oder langsamem Abkühlen zu einer hellblauen kristallinischen M. Ll. in W. Pahl. Die Lsg. verhält sich gegen Zn und Fe wie das Kaliumsalz (S. 1098). Persoz. Die Lsg. wird durch K_2CrO_4 und $K_3Fe(CN)_6$ nicht gefällt. Pahl.

	Mit 32 Mol. H_2O	nach 1)		Pahl.	nach 2)	
Na_2O	22.21					22.29
CuO	9.48	9.65				9.24
P_2O_5	33.92	33.94			34.30	34.03
H_2O	34.39	34.40	34.45	34.50	34.37	34.50
$3Na_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7,32H_2O$	100.00					100.06

	Mit 24 Mol. H_2O		Pahl*)		Persoz.
Na_2O	24.30			24.27	} 67
P_2O_5	37.11	36.69			
CuO	10.37			10.75	9
H_2O	28.22	27.96	27.93	28.06	24
$3Na_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7,24H_2O$	100.00				100

	Geglüht.	Fleitmann u. Henneberg.	
CuO	79.5	14.46	14.27
$3Na_2O$	186	33.85	33.66
$2P_2O_5$	284	51.69	52.16
$Na_4P_2O_7,Na_2CuP_2O_7$	549.5	100.00	100.09

*) Das Salz war ausgepreßt. Pahl. — Nach Jörgensen entsprechen die von Persoz gefundenen Zahlen der Formel $4Na_4P_2O_7,Cu_2P_2O_7,24H_2O$, die verlangt 8.84 % CuO, 67.12 $P_2O_5 + Na_2O$, 24.04 H_2O.

c) *Trinatriumcupritriphosphat.* $Na_3CuP_3O_{10},12H_2O$. — Aus den nicht zu verd. Lsgg. von 1 g der Verb. $5Na_2O,3P_2O_5$ und 0.486 g $CuSO_4,5H_2O$ scheiden sich in 1 bis 2 Tagen schön ausgebildete Kristalle dieser Verb. ab. Fr. Schwarz (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 257); Stange. — Blaugrüne glänzende bis 1 cm lange dünne Prismen. Schmilzt beim Erhitzen im Kristallwasser, bläht sich dann stark auf und schmilzt bei Rotglut zu einem gelben, nach dem Erkalten blaugrünen, in Säuren ll. Glase. Wl. in W. Wird nach 1 bis 2 Monaten unansehnlich, ballt sich zusammen und zerfließt. Stange.

		Stange.		
Na_2O	15.35			
CuO	13.20	13.36	13.37	
P_2O_5	35.48	35.44	35.43	35.51; 35.48
H_2O	35.97	35.63	35.62	
$Na_3CuP_3O_{10},12H_2O$	100.00			

d) *Natriumcupritetrametaphosphat.* $Na_2Cu(PO_3)_4$. *α) Wasserfrei.* — Man mischt Cupridimetaphosphat mit etwas mehr als 1 Mol. Natriumdimetaphosphat und mit $^1/_4$ der in der Mischung enthaltenen H_3PO_4, löst mit W., dampft ab und erhitzt den Rückstand auf etwa 300°. Ohne freie H_3PO_4 löst sich auch Cupridimetaphosphat, das sich nicht trennen läßt. Fleitmann (*Pogg.* **78**, 355; *J. B.* **1849**, 240). Es entstehen stets daneben andere nicht trennbare Metaphosphate. Glatzel (*Dissert., Würzburg* **1880**, 78).

Bläulich weißes, undeutlich kristallinisches Pulver. Zers. sich beim Digerieren mit wss. Alkalisulfid langsam, aber vollständig unter B. von $(NaPO_3)_4$. Fleitmann.

			Fleitmann.
$Na_2O,2P_2O_5$	344.	18.77	18.69
CuO	79.5	81.23	
$Na_2Cu(PO_3)_4$	423.5	100.00	

β) Mit 4 *Mol.* H_2O. — Man mischt etwas konz. Lsgg. von $(NaPO_3)_2$ und von $CuCl_2$ und läßt verdunsten. — Blaue rundliche Kriställchen. Bei 150° bis 200° wasserfrei. L. in der 45 fachen Menge W. Sonst wie das Kaliumsalz. Glatzel (*a. a. O.*, 62).

	Berechnet.	Glatzel. Gefunden.	
Na	9.25	9.62	
Cu	12.75	12.52	12.64
P	24.93	24.79	
H_2O	14.47	14.56	

e) *Natriumcuprihexametaphosphat.* — Entsteht vielleicht bei Zusatz von A. zu der Mutterlauge vom $Cu_3(PO_3)_6$ (S. 976). Lüdert (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 32).

VI. Kupfer, Natrium und Kohlenstoff. *Uebersicht*: A. Natriumcuprikarbonate, S. 1139. — B. Natriumcuprioxalat, S. 1140. — C. Natriumkupfertartrate, S. 1141. — D. Natriumcuprocyanide, S. 1142.

A. *Natriumcuprikarbonate.* a) *Allgemeines.* — Na_2CO_3 löst vor dem Lötrohr auf Pt das CuO zu einem in der Hitze grünen durchsichtigen, nach dem Erstarren weißen undurchsichtigen Glase. Berzelius. — Wss. Na_2CO_3, besonders $NaHCO_3$, löst etwas $CuCO_3$ mit blaßblauer Farbe. — Auf galvanischem Wege (etwa nach S. 1134) erhält man aus $CuSO_4$ und $NaHCO_3$ blaugrüne seidenglänzende Nadeln, aus denen heißes W. Na_2CO_3 löst, während braunes Cuprikarbonat hinterbleibt. Becquerel.

b) $Na_2CO_3,CuCO_3$. *α) Wasserfrei.* — Man rührt $3Cu(OH)_2,Cu(NO_3)_2$ oder $CuCO_3$ mit überschüssigem $NaHCO_3$ und wenig W. zum Brei an und erhitzt auf etwa 160° in verschlossenem Rohr. — Blaue kristallinische M., nicht durch k. W. zersetzbar. Debray (*Compt. rend.* **49**, 218; *J. B.* **1859**, 215).

β) Mit 3 *Mol.* H_2O. — 1. Bei längerer Einw. von wss. $NaHCO_3$ auf $3Cu(OH)_2$, $Cu(NO_3)_2$ bilden sich himmelblaue, gerade rhombische, an den Enden zugeschärfte Prismen. Becquerel (*Compt. rend.* **34**, 573; **36**, 209; *J. B.* **1852**, 8; **1853**, 6). Zuerst entsteht Malachit, s. S. 993. — 2. Bei Einw. von $NaHCO_3$ auf gefälltes $3CuO,CO_2$ bei 40° bis 50°. Wird saure Cuprinitratlösung zu Na-haltigem K_2CO_3 gesetzt, so bilden sich allmählich einzelne K-freie Kristalle derselben Verb. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] **33**, 75; *J. B.* **1851**, 311). Struve (*Verh. miner. Ges. St. Petersb.* **1850** u. **1851**, 100; *J. B.* **1851**, 368) trägt $CuCO_3$ in eine sehr konz. Lsg. von $NaHCO_3$ ein, erwärmt und kühlt die blaue Lsg. ab. Oder er taucht einen mit Blase überbundenen Zylinder mit wss. $NaHCO_3$ in

$CuSO_4$-Lsg.; in dem Zylinder setzt sich dann das Doppelsalz kristallinisch ab. Nach Gröger ist Erwärmen nicht empfehlenswert. Es entstehen zwar dunkle blaue Cu-reichere Lsgg., aber das ausfallende Doppelsalz ist durch basisches Cuprikarbonat stärker verunreinigt. Gentele (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Förh.* **1851**, 259; *J. B.* **1852**, 413) tropft wenig $CuSO_4$-Lsg. in wss. Na_2CO_2; der entstehende Nd. löst sich zuerst wieder, wird bei mehr $CuSO_4$-Lsg. bleibend und gibt nach einigen Tagen ein grobes Kristallpulver. — 3. Man fällt α) 200 ccm kalt gesättigte Na_2CO_3-Lsg. durch 50 ccm n.$CuSO_4$-Lsg. — oder besser β) die Lsg. von 20 g Na_2CO_3 und 50 g $NaHCO_3$ in 700 g k. W. durch die Lsg. von 8 g $CuSO_4,5H_2O$ in 20 g W., Gröger (*Ber.* **34**, (1901) 431) — und läßt den blauen klumpigen Nd. mit der Mutterlauge stehen. Nach 3 Tagen — bei Ggw. von $NaHCO_3$ über Nacht aus der geschüttelten und filtrierten Lsg. — beginnen sich Kristallkörner zu bilden, nach 10 Tagen färbt sich der noch vorhandene voluminöse Nd. teilweise dunkelbraun. Nach 3 Wochen schlämmt man die dunkelbraunen Teile (vgl. $8CuO,CO_2$) mit der dunkelblauen Mutterlauge von den kleinen gut entwickelten Kristallen ab, preßt diese zwischen Fließpapier und läßt an der Luft trocknen. Die Abscheidung der Verb. wird durch Ggw. von festem $NaHCO_3$ beschleunigt. Gröger (*Z. anorg. Chem.* **24**, (1900) 131). — Hellblaue Kristallbündel. Gröger. Monoklin, nach der Hauptachse kurzprismatisch. a : b : c = 1.5827 : 1 : 2.2665; β = 91°52'. Dicktafelige Kombination von c{001}, m{110}, ϱ{10$\bar{1}$}, r{101}, a{100}, v{111}, w{11$\bar{1}$}. (110):($\bar{1}$10) = *64°35'; (110):(001) = *89°0'; (100):(001) = 88°8'; (101):(001) = 53°49'; ($\bar{1}$01):(001) = *56°20'; (111):(1$\bar{1}$1) = 103°54'; (111):(100) = 59°24'; (111):(001) = 68°40'; ($\bar{1}$11):(001) = 70°25'; (101):(110) = 63°49'; (10$\bar{1}$):(110) = 64°14'. Sénarmont in Rammelsberg (*Die neuesten Forsch. in der kryst. Chem.* **1857**, 118); Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 220). — Vgl. a. H. Deville (*Ann. Chim. Phys.* [3] 55, 460; *J. B.* **1852**, 328). — Läßt sich ohne Zers. nicht wieder in Lsg. bringen. Gröger.

	Berechnet von Jörgensen.		Deville.	Struve.
Na_2CO_3	106	37.39	37.5	38.46
CuO	79.5	28.04	28.1	27.44
CO_2	44	15.52	15.3	34.39
$3H_2O$	54	19.05	19.6	
$Na_2CO_3,CuCO_3,3H_2O$	283.5	100.00	100.0	100.29

		Gröger. α)	Gröger. β)
Glührückstand	65.44	65.41	65.18
CO_2	15.51	15.59	15.59
H_2O	19.05	19.11	19.47
$Na_2CO_3,CuCO_3,3H_2O$	100.00	100.11	100.24
Cu	22.41	22.06	21.88

B. *Natriumcuprioxalat.* $Na_2C_2O_4,CuC_2O_4,2H_2O$. — 1. Mischt man die Lsgg. von $KNaC_2O_4$ und $CuSO_4$, so schießt zuerst $K_2C_2O_4,CuC_2O_4$ mit 2 und 4 Mol. H_2O, dann dieses Salz an. — 2. Man löst CuC_2O_4 in wss. $Na_2C_2O_4$. — Dunkelhimmelblaue vierseitige oft platte luftbeständige Nadeln. Wird am Lichte ohne Gewichtsveränderung grün, dann braunschwarz (während es nach Eder (*Ber. Wien. Akad.* [II] 92, (1885) 344; *Monatsh.* **6**, (1885) 495) im Dunkeln jahrelang haltbar ist). Erhitzen verjagt das W., färbt blaßblau und zers. dann unter Zurücklassen von Na_2CO_3 und Cu oder CuO. Wl. in W. unter Abscheidung von CuC_2O_4; l. ohne Zers. in wss. $Na_2C_2O_4$. F. C. Vogel (*Schw.* **7**, (1813) 1).

	Berechnet von Gmelin.		Vogel.
Na_2O	62.4	19.35	19.02
CuO	80	24.81	23.50
C_4O_6	144	44.67	46.48
$2H_2O$	36	11.17	11.00
$Na_2C_2O_4,CuC_2O_4,2H_2O$	322.4	100.00	100.00

C. *Natriumkupfertartrate.* a) *Natriumcuprotartrat.* $Na_3Cu_4C_{12}H_7O_{18},xH_2O$. — Darst. und Eigenschaften wie beim Kaliumsalz. (S. 1102). Hat einen anderen Gehalt an H_2O. Ist luftbeständig. Aus einer Lsg. von 1 Mol. $CuC_4H_4O_6$ in 2 Mol. NaOH (vgl. b, α)) fällt A. ein Salz, in dem Na : Cu = 7 : 4. Es reagiert, selbst nachdem die Waschwässer neutral ablaufen, stark alkalisch. MASSON u. STEELE (*J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 729).

b) *Natriumcupritartrate.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Aus der Lsg. von $CuC_4H_4O_6,3H_2O$ in wss. NaOH schlägt A. dicke Flocken nieder, die zu einem hellblauen Pulver austrocknen. Ll. in W. Die Lsg. setzt beim Verdunsten Cu_2O ab, wird dick und klebrig und hinterläßt schließlich eine grünschwarze amorphe Masse. WERTHER. Vgl. unter a).

β) $Na_2CuC_4H_2O_6,2H_2O$. — Man löst $CuC_4H_4O_6,3H_2O$ in überschüssigem karbonatfreiem wss. NaOH unter Vermeidung einer Steigerung der Temp. über 50°, mischt die tiefblaue Lsg. mit soviel eines Gemenges gleicher Teile Methyl- und Aethylalkohol, daß die dabei auftretende Trübung eben noch verschwindet und läßt über KOH stehen. Man kann auch die erkaltete Lsg. mit A. überschichten. Ausfällen mit A. gibt einen amorphen Nd. mit wechselndem Gehalt an W. Die Kristalle werden mit stark verd. A. durchgeschüttelt, mit 96%ig., dann mit abs. A. bis zum Verschwinden der alkal. Rk. gewaschen und über KOH getrocknet. — Hellblaue fettglänzende kleine Kristalle. Verliert bei 105° 1 Mol. H_2O, bei 130° nach längerer Zeit den Rest. Wiederholt wurde beobachtet, daß bei 120° nur ein Teil des W. entfernt werden konnte, und daß der Rest erst bei so hoher Temp., daß tiefergreifende Zers. eintrat, entwich. Wird beim Entwässern olivengrün. Ll. in W. mit tiefblauer Farbe und alkal. Rk. Das entwässerte Salz gibt eine grüne Lsg., die nach zwei Tagen, schneller beim Erhitzen, wieder blau wird. Die wss. Lsg. wird durch CO_2 zersetzt. BULLNHEIMER u. SEITZ (*Ber.* **33**, (1900) 817).

	Berechnet.	BULLNHEIMER u. SEITZ. Gefunden.
Na	15.80	15.69
Cu	21.65	21.58
C	16.49	16.69
H	2.06	2.68
H_2O	12.36	11.71

Rechts- und Linkstartrate entstehen auf dieselbe Weise und verhalten sich ganz ähnlich. BULLNHEIMER u. SEITZ.

γ) $Na_2CuC_4H_2O_6,Cu_2C_4H_2O_6,7H_2O$. — Man löst $CuC_4H_4O_6,3H_2O$ in sd. wss. Na_2CO_3 und verdunstet die völlig neutrale Lsg. zuerst im Wasserbade, dann nach dem Abfiltrieren von Cu_2O in der Luftleere über H_2SO_4. Beim Lösen entwickelt sich heftig CO_2. Bei zu langem Kochen fällt Cu_2O. Verd. Na_2CO_3-Lsg. löst in der Kälte $CuC_4H_4O_6,3H_2O$ kaum. — Blaue zu Warzen vereinigte kleine Tafeln. L. in k., ll. in w. W. Die blaue Lsg. wird bei längerem Kochen grün, beim Erkalten unter Absatz von Cu_2O wieder blau. Sie wird durch Alkalien nicht gefällt, scheidet aber bei längerem Stehen damit Cu_2O und eine schwarze C-haltige M. ab. Unl. in Alkohol. WERTHER (*J. prakt. Chem.* **32**, (1844) 385). Versetzt man die Lsg. von $CuC_4H_4O_6,3H_2O$ mit wss. Na_2CO_3 oder NaOH bis zur genau neutralen Rk., so erhält man eine blaugrüne Lsg., die ziemlich stark zur Selbstzersetzung neigt und schwer zur Kristallisation zu bringen ist. A. fällt blaue Flocken, die mit $Na_2C_4H_4O_6$ verunreinigt sind. CO_2 zers. die Lsg. nicht. BULLNHEIMER u. SEITZ.

	Berechnet von GMELIN.		WERTHER.
Na_2O	62.4	9.01	9.10
3CuO	240	34.66	33.86
$(C_4H_2O_5)_2$	264	38.13	38.31
$7H_2O$	126	18.20	18.65
$Na_2CuC_4H_2O_6,Cu_2C_4H_2O_6,7H_2O$	692.4	100.00	99.92

δ) $Na_4C_4H_2O_6,Na_2CuC_4H_2O_6,13H_2O$. — Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade das Gemisch von 12 g Weinsäure, 12 g NaOH, 9 g $Cu(OH)_2$ und 30 ccm W., filtriert noch warm, schüttelt mit 120 ccm 96 %ig. A., läßt stehen, gießt die obere Schicht ab, läßt die untere dickflüssige 1 bis 2 Tage im Exsikkator über KOH kristallisieren, spritzt die Mutterlauge mit sehr wenig W. ab, löst in möglichst wenig w. W. und läßt über KOH kristallisieren. — Blaue dem $CuSO_4,5H_2O$ ähnliche schön ausgebildete monokline Kristalle. Im wohl verschlossenem Gefäß einige Tage haltbar, dann feucht und grünstichig. Ueber KOH wird ein Teil des W. abgegeben; ebenso bei vorsichtigem Erhitzen. Bei stärkerem unter Aufblähen und karamelartigem Geruch rasch zers. zu Cu_2O und Cu. Ll. in W. mit alkal. Rk.; unl. in Alkohol. Bullnheimer u. Seitz (*Ber.* 32, (1899) 2347).

	Berechnet.	Bullnheimer u. Seitz. Gefunden.	
Na	18.97	18.51	
Cu	8.72	8.66	8.70
C	13.19	13.17	
H	4.13	4.11	5.50
H_2O	32.19	32.04	32.45

c) *Natriumcupriracemate.* α) *Von unbekannter Zusammensetzung.* — Die beim Kochen von Cupriracemat mit wss. Na_2CO_3 unter Entw. von CO_2 erhaltene dunkelblaue Lsg. gibt sowohl beim Versetzen mit A. als beim Abdampfen ein hellblaues Pulver. Bei 100° gehen 3.88 % H_2O fort. Wl. in k. W., ll. in h. W. zu einer neutralen Fl., die beim Eindampfen sich nicht zers. und nicht kristallisiert. — Nach β) wurden einmal dunkelblaue reguläre Oktaeder erhalten, die bei 100° 19.93 % H_2O verloren. Werther.

β) *Basisch.* $Na_2CuC_4H_2O_6,4H_2O$. — Sättigt man wss. NaOH mit in W. angerührtem Cupriracemat und schichtet vorsichtig abs. A. darüber, so bilden sich auf dem Boden hellblaue Tafeln und an der Grenze der beiden Fll. tiefblaue Nadeln. Die Tafeln lassen sich durch Lösen in h. W. und Darüberschichten von A. umkristallisieren. Wl. in k. W., leichter l. in h. W. Die Lsg. läßt sich lange ohne Zers. kochen; sie wird durch NaOH in der Kälte selbst nach Wochen nicht zers.; aber beim Kochen damit setzt sie Cu_2O ab. Werther.

	Berechnet von Gmelin.		Werther. Tafeln.	Nadeln.
Na_2O	62.4	18.01	17.92	17.86
CuO	80	23.09	22.98	22.14
$C_4H_2O_5$	132	38.11	37.81	
$4H_2O$	72	20.79	21.54	
$Na_2CuC_4H_2O_6,4H_2O$	346.4	100.00	100.25	

D. *Natriumcuprocyanide.* — Vgl. die Kaliumsalze. — a) $NaCN,2CuCN,2H_2O$. — Man sättigt die sd. Lsg. von 10 g NaCN in 150 ccm W. mit CuCN, filtriert, kühlt durch k. W., filtriert schnell und trocknet auf Thon. CuSCN und CuJ statt CuCN sind nicht verwendbar. Aus verdünnteren Lsgg. von NaCN scheidet sich $NaCN,CuCN,2H_2O$ ab, das auch bei der Einw. von CuCl und CuBr entsteht, und sich der Verb. a) beimischt, wenn sie zu lange in der Mutterlauge bleibt. Das Gemisch scheidet sich auch schließlich aus der mit CuCl erhaltenen Mutterlauge ab. Ausbeute klein. — Farblose monokline Tafeln (nähere kristallographische Angaben von Hülsewig a. a. O.). Verliert das H_2O bei 130°. W. scheidet CuCN ab. Von der Forst (*Beiträge zur Kenntn. der Doppelcyanide des Cu u. Hg, Dissert., Würzburg* 1904, 35); Grossmann u. von der Forst (*Z. anorg. Chem.* 43, (1905) 96).

	Berechnet.	Von der Forst. Gefunden.		
Na	8.72	8.48	8.23	8.59
Cu	48.12	48.41	48.23	48.28
H_2O	13.61	13.48	13.39	13.44

Der Gehalt an CN wurde, wie auch bei den folgenden Salzen, a. a. O. durch von der Forst berechnet. P. Die Dest. mit verd. HCl gibt etwas zu niedrige Werte. Von der Forst.

b) NaCN,CuCN. *α) Wasserfrei.* — 1. Man fällt die Lsg. des roten Baryumsalzes durch die äquivalente Menge Na_2SO_4 und dampft das Filtrat ab, wobei am Rande der Schale Purpurat auswittert. [Zus. nicht angegeben]. MEILLET (*J. Pharm. Chim.* 3, (1843) 443); J. TRAUBE (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 21). — 2. Aus dem Baryumsalze durch Na_2SO_4 oder Na_2CO_3. E. BERGMANN (*Engl. P.* 4095 (1890)). — 3. Aus CuCN durch Na_2S. BERGMANN. — Kleine luftbeständige Nadeln. MEILLET. Zers. sich bei 100° etwas. Mol. Lsg.-Vol. bei 2.63 % (D.[20] 1.0133) 60.6. TRAUBE.

β) Mit 2 Mol. H_2O. — 1. $CuCO_3$ wird in w. wss. NaCN gelöst. GROSSMANN (*Ber.* 36, (1903) 1604). — 2. Wird aus der Lsg. von CuCN in 10 % ig. Lsg. der berechneten Menge NaCN zuerst abgeschieden. Zwischen Fließpapier gut zu trocknen. VON DER FORST (*Dissert.*, 30). — 3. Aus CuCl, CuBr oder CuJ in NaCN-Lsg. Vgl. a). Man befreit von überschüssigem Cuprosalz und konzentriert. GROSSMANN; VON DER FORST. — Farblose monokline Nadeln mit ausgesprochener Neigung zur Zwillingsbildung. Wird bei 110° unter Verlust des W. trübe und undurchsichtig. W. scheidet CuCN ab. Ll. in überschüssiger NaCN-Lsg. zu Salz c). GROSSMANN.

	Berechnet.	GROSSMANN. Gefunden.			VON DER FORST. Gefunden.
Na	13.19	14.17	14.06	13.87	13.26
Cu	36.40	36.04	36.00	36.50	36.92
H_2O	20.60	20.72	21.04	20.00	20.60

c) $2NaCN,CuCN,3H_2O$. — 1. Man löst Salz b) in überschüssigem wss. NaCN. GROSSMANN. Aus 20 g CuCN und 21.9 g NaCN. Man konzentriert die klare Fl. auf dem Wasserbade, läßt im Exsikkator kristallisieren, saugt die Kristalle ab und preßt zwischen Fließpapier. VON DER FORST. — 2. Aus dem Filtrat von b) nach dem Einengen auf dem Wasserbade und Abkühlen. Auf diese Art weniger rein. VON DER FORST. — Farblose rhombische Säulen. Ll. in W. ohne Zersetzung. GROSSMANN. H_2S fällt die wss. Lsg. unvollständig. Vgl. das Kaliumsalz. VON DER FORST.

	Berechnet.	GROSSMANN. Gefunden.			VON DER FORST. Gefunden.
Na	18.63	19.39	19.36	19.47	18.41
Cu	26.30	25.84	26.15	26.50	25.95
H_2O	22.35	22.41	22.70		21.87

d) $3NaCN,CuCN,3H_2O$. — Man löst 37.79 g CuCN in der Lsg. von 60.88 g NaCN in 100 ccm W. bei 85° (große Wärmeentwicklung), konzentriert bei 100° stark, läßt im Exsikkator über H_2SO_4 verdunsten und trocknet 12 bis 24 Stdn. über H_2SO_4. Das Filtrat von den langsam erscheinenden Kristallen (α) gibt eine zweite Kristallisation (β) desselben Salzes. — Farblose dünne sechsseitige sehr hygroskopische Blättchen. Ll. in W. H_2S fällt die wss. Lsg. nicht. Uebrige Eigenschaften wie beim Kaliumsalz. VON DER FORST. GROSSMANN u. VON DER FORST (*a. a. O.*, 108).

	Berechnet.	VON DER FORST. Gefunden. α)	β)
Na	23.77	24.30	24.08
Cu	21.88	22.66	21.62
H_2O	18.59	16.25	16.02

Die zu niedrigen Werte für H_2O rühren von dem Trocknen über H_2SO_4 her; das Salz ist aber an der Luft schwer völlig trocken zu halten. VON DER FORST.

VII. Kaliumnatriumcupribitartrate. — Sind in der FEHLING'schen Lsg. vorhanden. — A. $K_2Na_4CuC_8H_4O_{12},11H_2O$. — Man gibt 5 g $Cu(OH)_2$, 3.5 g KOH und 2.5 g NaOH zu der Lsg. von 11 g Seignettesalz in 25 ccm h. W., erwärmt kurze Zeit, filtriert und läßt im Exsikkator über KOH kristallisieren. Zuweilen entstehen so einzelne Kristalle von β). BULLNHEIMER u. SEITZ. Man ersetzt bei der

Darst. der FEHLING'schen Lsg. $CuSO_4$ durch $Cu(OH)_2$ und löst die Salze in möglichst wenig w. Wasser. MARRE (*Rev. gén. chim. appl.* [7] 8, 256; *C.-B.* **1905**, II, 615). — Aehnelt der Verb. VI, C, b, β) (S. 1141). Bei 100° gehen 6 Mol. H_2O fort, bei 130° 9 Mol. (22.6 %), bei höherer Temp. wird es zersetzt. BULLNHEIMER u. SEITZ.

	Berechnet.	BULLNHEIMER u. SEITZ. Gefunden.	
K	10.77	11.09	10.54
Na	12.55	12.02	12.41
Cu	8.78	8.70	9.17
C	13.27	13.36	13.42
H	3.59	3.80	3.67

B. $K_3Na_3CuC_8H_4O_{12},11H_2O$. — 1. Man verfährt wie bei Salz A). — 2. Man versetzt eine h. Lsg. von 11.5 g Seignettesalz, 13.5 g $CuC_4H_4O_6,3H_2O$, 3.5 g KOH und 2.5 g NaOH in 25 ccm W. in einem Erlenmeyer-Kolben mit soviel einer Mischung gleicher Teile Methyl- und Aethylalkohol, daß sie eben noch klar bleibt, läßt 1 Std. an einem kühlen Orte stehen, wäscht mit A. bis zum Aufhören der alkal. Rk., trocknet zwischen Fließpapier und über KOH. — Lebhafter blaue und größere (bis 1 cm Durchmesser) Kristalle als A). Kristallographische Einzelheiten a. a. O., 2350. Bei zu wenigem Waschen mit A. werden bis zu 5 % W. zurückgehalten. Die Haltbarkeit wird (wie die von Salz A), des Natrium- und Kaliumsalzes) durch Spuren Mutterlauge sehr beeinflußt. Die Lsg. zers. sich wie die von A) beim Kochen nicht. BULLNHEIMER u. SEITZ.

	Berechnet.	BULLNHEIMER u. SEITZ. Gefunden. 1)	2)
K	15.79	15.56	16.09
Na	9.31	8.84	8.97
Cu	8.56	8.82	8.54
C	12.96	13.17	13.11
H	3.51	4.20	4.01
H_2O	26.71		26.45

C. *Fehling'sche Lösung.* — Enthält wahrscheinlich die Bitartrate A) und B), da diese sich beim Kochen der Lsg. nicht zers., während Alkalicuprimonotartrate einen Teil des CuO abscheiden. Das Cu ersetzt den H der alkoh. OH-Gruppen. BULLNHEIMER u. SEITZ (*Ber.* **32**, (1889) 2347; **33**, (1890) 822). — Das meiste über die FEHLING'sche Lsg. wurde schon unter Cuprisalzen, besonders S. 775, gebracht. Vgl. ferner Cu_2O (S. 726) und die Reduktion der Cuprisalz-Lsgg. durch CO, Formaldehyd, Chloralhydrat, Chloroform und Ameisensäure im Nachtrage. — Ueber ihre Darst. vgl. noch: LAGRANGE (*Compt. rend.* **79**, 1005; *J. B.* **1874**, 1030), MUNSON u. WALKER (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 663). Wesentlich für die Entstehung ist die Ggw. von Alkali, dessen Menge aber nur zur Sättigung der Säure zu genügen braucht. BULLNHEIMER u. SEITZ. — Die Lsg., die auf Weinsäure $^1/_{10}$ n. ist, hat höchste Rechtsdrehung, wenn auf 1 At. Cu 3 bis 4 Mol. NaOH zugegen sind. Die Rechtsdrehung nimmt mit steigender Verd. ab und geht in Linksdrehung über, um so früher, je weniger NaOH vorhanden ist, wohl unter B. der Verb. $COONa.(CHOH)_2.COO.CuO.COO.(CHOH)_2.COONa$, die weiter hydrolytisch gespalten wird. Die tiefviolette ammoniakalische Tartratlösung dreht schwach (Cu Kation); durch NaOH erfolgt Drehungssteigerung (Cu im Anion-Komplex), aber schwächer als bei Abwesenheit von NH_3. Die Lichtveränderlichkeit wächst mit der Menge freien Alkalis. GROSSMANN (*Z. Ver. Rübenz.-Ind.* **1906**, 1024; *C.-B.* **1907**, I, 25). Versetzt man äquivalente Mengen von $CuSO_4$ und Weinsäure mit wachsenden Mengen von wss. NaOH, so steigert sich das Drehungsvermögen bis zu einem Maximum, wenn Weinsäure : $CuSO_4$: NaOH = 1 : 1 : 2 Mol. Dann erfolgt schnelle Abnahme und Drehungsumkehr bis zu einem Minimum bei Ggw. von 3.5 bis 4 Mol. NaOH. Hierauf nimmt die Linksdrehung wieder ab und wird ein zweites Maximum der Rechtsdrehung erreicht. Im roten Licht tritt die erste Drehungsumkehr nicht ein. Auch die Konzentration der Lsg. an Weinsäure und an $CuSO_4$ sind von Einfluß. In saurer Lsg., beim ersten Maximum, liegt wahrscheinlich der Komplex COONa.CHOH.CHOH.COO.CuOH vor, in alkal. Lsg. wohl das sehr stark rechtsdrehende Salz COONa.CHOCuOCH.COONa. H. GROSSMANN u. A. LOEB (*Z. Ver. d. Zuckerind.* **1908**, 994; *C.-B.* **1908**, II, 1996). — Oxydiert Phenylhydrazin in der Kälte zu Benzol und Anilin, E. FISCHER (*Ann.* **190**, (1877) 101); in der Siedhitze zu Benzol und Phenol, STRACHE u. KITT (*Monatsh.* **13**,

(1892) 316), unter Entw. des sämtlichen Stickstoffs. STRACHE (*Monatsh.* **12**, (1891) 526). — Vom Safran wird nur der Rückstand des Chloroformauszugs der scharf getrockneten und mit Petroläther behandelten Narben stark reduziert. PFYL u. SCHEITZ (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* **16**, (1908) 347; *Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 2468). — Ist zur Unterscheidung verschiedener Kunstseiden geeignet: erwärmt man 2 ccm mit 0.2 g Seide 10 Min. im Wasserbade und füllt mit W. auf, so wird die Fl. bei Ggw. von Chardonnetseide grün, bei Ggw. von Pauly- oder Viskoseseide bleibt sie blau. C. G. SCHWALBE (*Färber-Ztg.* **18**, (1907) 273). Gibt mit Glanzstoffkunstseide anscheinend eine blaue Cu-Verb. NORMANN (*Chem. Ztg.* **30**, (1906) 854); C. G. SCHWALBE (*Ber.* **40**, (1907) 1347).

Kupfer und Baryum.

A. *Kupferbaryum?* — a) CLARKE (*Gilb.* **62**, (1819) 374) erhielt vor dem Knallgasgebläse aus Ba und Cu ein goldgelbes Gemisch. — b) LAMPADIUS (*Schw.* **15**, (1815) 146) bereitete durch Weißglühen von 4 T. $Ba(OH)_2$ mit 4 T. Cu und 1 T. Kohlenstaub ein Prod., das an der Luft zu BaO und CuO zerfiel.

B. *Sog. Cuprioxydbaryum?* — Wenn CuO aus saurer Lsg. durch $Ba(OH)_2$ gefällt wird, reißt es 1 bis 2 % $Ba(OH)_2$, die durch W. nicht entfernt werden können, mit sich nieder. GROUVELLE.

C. *Baryumcuprat?* — Wie Calciumcuprat. KRÜGER. Vgl. Cu_2O_3, S. 786. — Fügt man zu 50 ccm starkem Barytwasser von 5° 2 g $Cu(NO_3)$ oder $CuCl_2$, leitet Cl bis zur Schwärzlichgrünfärbung ein, fügt 100 ccm Barytwasser von 5° zu und schüttelt heftig, so erhält man ein dunkelschmutzigrotes Prod., das dann langsam blaßrot wird. Einmal mit Barytwasser durch Dekantieren gewaschen gibt es

CuO	0.2905	0.3422	0.3035	0.3127	0.2603	0.1918
BaO	0.0296	0.0368	0.0532	0.0640	0.0121	0.0050
O	0.0002		0.0002		0.0010	0.0018
Cl	0.0023				0.0024	

Der Nd. entwickelt mit HCl kein Cl, mit H_2SO_4 keinen Sauerstoff. OSBORNE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, (1886) 340).

D. *Ammoniumbaryumcuprinitrit.* $(NH_4)_2BaCu(NO_2)_6$. — Man verfährt unter Verwendung von 10.7 g NH_4Cl wie bei $K_2BaCu(NO_2)_6$ (S. 1147). — Tiefgrünes kristallinisches Pulver. Zers. sich nach einigen Wochen. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 424).

	Berechnet.	PRZIBYLLA. Gefunden.
Ba	26.72	26.52
Cu	12.37	12.35

E. *Baryumcuprisulfid.* — Bei Weißglut erhält man im Kohlentiegel aus 10 T. geglühtem $CuSO_4$ und 5 T. $BaSO_4$ 8.1 T. geschmolzenes dichtes, sprödes, sehr blättriges bleigraues Sulfid, das einige Körner Cu enthält und an der Luft schnell auswittert. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **22**, (1823) 247).

F. *Baryumcuprothiosulfat.* a) *Von unbekannter Formel.* — Die B. eines Doppelsalzes beobachtete RAMMELSBERG (*Pogg.* **56**, (1842) 323). — Das gelbe und das farblose Kaliumdoppelsalz (S. 1091) geben mit $BaCl_2$ ein weißes Gerinnsel, dessen Analyse zu keiner einfachen Formel führt. Wl. in k., ll. in sd. Wasser. J. B. COHEN (*J. Chem. Soc.* **51**, (1887) 39).

	COHEN. Gefunden. 1)	2)	3)
Ba	34.08	34.36	33.78
Cu	16.85		
S	17.84		

Bei 100° bis 110° getrocknet. 1) und 2) aus dem gelben, 3) aus dem farblosen Kaliumdoppelsalz. COHEN.

b) $2BaS_2O_3,Cu_2S_2O_3$. α) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man versetzt k. gesättigte Lsg. von $2(NH_4)_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,1^1/_2H_2O$ mit konz. Lsg. von $BaCl_2$ und trocknet an der Luft. — Weißer amorpher Nd. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1890) 92).

	Berechnet.	Rosenheim u. Steinhäuser. Gefunden.		
Ba	33.88	33.94	33.79	33.72
Cu	15.68	16.09	15.85	
S	23.74		23.80	

β) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Man versetzt die wss. Lsg. des Natriumsalzes (S. 1129) mit Baryumsalzlösung. — Weißer Nd., fast unl. in W., l. in HCl. Vortmann (*Monatsh.* 9, (1888) 177).

	Berechnet.	Vortmann. Gefunden.	
Ba	31.77	31.917	
Cu	14.65	14.21	14.54
S	22.26	22.433	22.437
H_2O	14.61	14.15	14.299

G. *Baryumkupferchloride.* a) *Baryumcuprochlorid.* — Von Becquerel auf elektrochemischem Wege aus $BaCl_2$ und $Cu(NO_3)_2$, ähnlich wie Kaliumcuprisulfid (S. 1084) erhalten.

b) *Baryumcuprichlorid.* — Für das System H_2O-NH_4Cl-$BaCl_2,2H_2O$-$CuCl_2,2H_2O$ liegen die Verhältnisse etwas komplizierter als für das entsprechende mit NaCl (s. weiter unten), da vier Stoffe als feste Phasen auftreten: NH_4Cl; $BaCl_2,2H_2O$; $CuCl_2,2H_2O$; $2NH_4Cl,CuCl_2,2H_2O$. Schreinemakers (*Chem. Weekbl.* 5, (1908) 847; *C.-B.* **1909**, I, 136).

H. *Baryumcuprotartrat.* $Ba_3(C_{12}H_9Cu_4O_{19})_2$? — Alkalicuprotartrat (S. 1102 u. 1141) gibt mit $Ba(NO_3)_2$ einen hellblauen, körnigen, im Ueberschuß des Alkalisalzes löslichen Nd. Masson u. Steele (*J. Chem. Soc.* 75, (1899) 731).

J. *Baryumcuprocyanide.* — Außer den angeführten konnten keine weiteren Verbb. erhalten werden. Von der Forst. — a) $Ba(CN)_2,2CuCN$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man übergießt $CuCO_3$ und $Ba(OH)_2$ mit wss. HCN, dampft die unter lebhaftem Aufbrausen gebildete durch Ammoniumpurpurat karminrot gefärbte Fl. ab, wobei sie sich allmählich entfärbt und zieht den Rückstand mit W. aus. [Zus. nicht angegeben]. Meillet (*J. Pharm. Chim.* 3, (1843) 443); J. Traube (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 21). — 2. Man behandelt CuCN mit BaS. E. Bergmann (*D. R.-P.* 55152 (1889); *Engl. P.* 4095 (1890)). — Farblos. Meillet. Kristallisiert gut. Bei 100° so gut wie unzers. Mol. Lsg.-Vol. bei 5.720 % ($D.^{20}$ 1.03713) 117.2, bei 8.723 % ($D.^{20}$ 1.06279) 112.2. Traube.

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Konnte nicht erhalten werden. Grossmann u. von der Forst. — Man leitet HCN in W., in dem $CuSO_4$ und überschüssiges $BaCO_3$ verteilt sind. Aus der Mutterlauge schießen nicht untersuchte asbestähnliche Kristalle an. — Farblose große Kristalle. Ueberzieht sich an der Luft allmählich grün. Weselsky (*Ber.* 2, (1869) 590; *Ber. Wien. Akad.* [II] 60, (1870) 263).

	Berechnet.	Weselsky. Gefunden.
Ba	31.3	30.6
Cu	28.9	29.6

γ) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man läßt HCN als Gas oder in 12 %ig. wss. Lsg. unter ständiger Eiskühlung auf 40.8 g umkristallisiertes $Ba(OH)_2$ und 20 g CuCN (falls Gas verwendet wird, mit wenig W. zu einem Brei angerührt) wirken, filtriert vom Ungelösten und läßt an der Luft verdunsten (α). Die rot gefärbten Filtrate geben nach geringem Einengen auf dem Wasserbade nach einigen Tagen in der Luftleere über H_2SO_4 dieselbe Verb. (β). — Farblose schmale lange rhombische Tafeln, optisch zweiachsig positiv (nähere kristallographische Angaben a. a. O. von Hülsewig) oder (nach der ersten Form auskristallisierend) rhombische Pyramiden mit ziemlich langer Vertikalachse. Wird beim Entwässern undurchsichtig. W. scheidet CuCN ab. Von der Forst (*Beitr. z. Kenntn. der Doppelcyanide des Cu u. Hg, Dissert., Würzburg* **1904**, 50); Grossmann u. von der Forst (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 101).

	Berechnet.	Von der Forst. Gefunden. α)			β)
Ba	31.17	30.81	30.90	31.37	29.70
Cu	28.86	28.96	28.99	29.10	28.15
H_2O	16.34	16.49	16.80	15.81	16.39

Der a. a. O. angegebene Gehalt an CN wurde, wie bei b), aus der Differenz berechnet.

b) $Ba(CN)_2,CuCN,3H_2O$. — Aus der Lsg., die 81.6 g (2 Mol.) $Ba(OH)_2$ und 20 g (1 Mol.) CuCN nebst wss. HCN enthält, nach kurzem Stehen an der Luft. Entsteht auch bei überschüssigem CuCN. Ausbeute sehr klein, da das Filtrat das Salz a, γ) gibt. Man saugt ab und trocknet zwischen Fließpapier. — Farblose derbe prismatische Nadeln. Sonst wie a, γ). Von der Forst; Grossmann u. von der Forst (*a. a. O.*, 105).

	Berechnet.	Von der Forst. Gefunden.	
Ba	41.20	40.58	40.44
Cu	19.09	19.26	19.42
H_2O	16.21	16.70	16.56

K. *Kaliumbaryumcuprinitrit.* $K_2BaCu(NO_2)_6$. — Man löst 24.4 g $BaCl_2$, $2H_2O$ in 50 ccm $NaNO_2$-Lsg. (1 : 2), filtriert von NaCl ab und kühlt, löst 17 g $CuCl_2,2H_2O$ und 14.9 g KCl in 50 ccm wss. $NaNO_2$, kühlt, mischt beide Lsgg. langsam und unter Kühlung, saugt ab, schlämmt, wäscht mit starkem A. (vgl. Calciumsalz) und trocknet in gelinder Wärme. — Tiefgrünes kristallinisches Pulver, u. Mk. Würfel. Am trocknen Orte beständig. 100 T. W. lösen bei 20° 45.86 T. Beim Umkristallisieren aus h. gesättigter Lsg. oder durch Verdunsten neben konz. H_2SO_4 zers. es sich unter Entwicklung von N_2O_3 und B. basischer Salze. Przibylla.

	Berechnet.	Przibylla. Gefunden.	
K	14.10	14.18	
Ba	24.69	24.36	24.46
Cu	11.43	11.63	11.47

L. *Cäsiumbaryumcuprorhodanid.* $3CsSCN,Ba(SCN)_2,2CuSCN$. — Man mischt die heißen konz. Lsgg. von a) 40 g CsSCN, 20 g $Ba(SCN)_2,3H_2O$ und 5 g CuSCN oder von b) entsprechend 20, 40, 5 g oder von c) entsprechend 10, 50, 5 g. Aus der Lsg. mit 50 g CsSCN, 10 g $Ba(SCN)_2,3H_2O$ und 5 g CuSCN wird CsSCN,CuSCN mit einer Spur Ba abgeschieden. Kann nicht umkristallisiert werden. — Farblose durchsichtige tetragonale Kristalle, nach a) meist einzeln und groß mit vorherrschenden Pyramidenflächen, nach b) große massige Gruppen, nach c) derbe viereckige Prismen mit kleinen pyramidenförmigen Abstumpfungen. Luftbeständig. W. zers. schnell. H. L. Wells (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 273). Nähere kristallographische Angaben bei Blake (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 16, (1903) 12).

	Berechnet.	Wells. Gefunden. a)	b)	c)
Cs	37.30			
Ba	12.85	12.25	13.27	
CuSCN	22.74	23.89	22.30	22.55
Lösliches SCN	27.11	26.32	27.32	27.27

M. *Natriumbaryumchlorid.* — Stellt man das System H_2O-NaCl-$BaCl_2,2H_2O$-$CuCl_2,2H_2O$ durch ein Tetraeder dar und bildet dieses durch orthogonale Projektion auf eine Seitenfläche in der Ebene ab, so erhält man 3 quaternäre Sättigungsflächen für NaCl; $CuCl_2,2H_2O$; $BaCl_2,2H_2O$. Diese schneiden sich in 3 quaternären Sättigungslinien für die Lsgg. von NaCl + $CuCl_2,2H_2O$, NaCl + $BaCl_2,2H_2O$, $BaCl_2,2H_2O$ + $CuCl_2,2H_2O$. Diese 3 Kurven schneiden sich in einem Sättigungspunkte der Lsg., die zugleich mit NaCl, $BaCl_2,2H_2O$ und $CuCl_2,2H_2O$ gesättigt ist. Außerdem gibt die Figur noch 3 binäre und 3 ternäre Sättigungspunkte und 6 ternäre Sättigungslinien. Schreinemakers u. De Baat (*Chem. Weekbl.* 5, 801; *C.-B.* 1908, II, 1916).

Kupfer und Strontium.

A. *Strontiumcuprat?* — Man verfährt wie bei der Darst. des Calciumcuprats, Krüss, des Baryumcuprats, Osborne. Wegen der leichten Löslichkeit muß man in dem W. bei der Darst. fein gemahlenes $Sr(OH)_2$ suspendieren. — Das Rot ist dunkler und stumpfer als bei dem Baryumcuprat. Osborne.

B. *Ammoniumstrontiumcuprinitrit.* $(NH_4)_2SrCu(NO_2)_6$. — Man löst in der einen Hälfte von 100 ccm $NaNO_2$-Lsg. (1:2) 17 g $CuCl_2,2H_2O$ und 10.7 g NH_4Cl, in der anderen 26.6 g $SrCl_2,6H_2O$ und verfährt im übrigen wie beim Calciumsalz. Dunkelgrüner kristallinischer Nd. (Gef. 17.39% Sr, 14.36% Cu). Przibylla (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 428).

Es besteht die Neigung, Verbb. mit weniger Sr als der Menge des Cu entspricht, zu bilden. Przibylla. Andererseits entstehen auch Prodd. mit mehr Sr. Gibt man die unter Zusatz von etwas W. hergestellte Lsg. von 2.7 g NH_4Cl und 13.4 g $SrCl_2,6H_2O$ in 70 ccm $NaNO_2$-Lsg. (500 g in 1 l) zu einer Lsg. von 13.4 g $SrCl_2,6H_2O$ und 8.5 g $CuCl_2,2H_2O$ in 70 ccm $NaNO_2$-Lsg., so fällt ein Prod. mit 7.81% NH_4 + 19.89% NO_2, 18.17% Sr + 19.14% NO_2, 13.56% Cu + 19.75% NO_2, das beim Auflösen unter Entwicklung von N schäumt. Przibylla (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 453).

C. *Strontiumcuprothiosulfat.* — Verfährt man analog wie beim Baryumsalze (S. 1145), so zers. sich die Lsg. beim Stehen im Exsikkator. Rosenheim u. Steinhäuser.

D. *Strontiumcuprocyanid.* — Es konnte auch unter abgeänderten Bedingungen nur eine Verb. erhalten werden. — $Sr(CN)_2,2CuCN,8H_2O$. — Man behandelt 29.3 g SrO und 20 g CuCN unter Eiskühlung mit wss. HCN, filtriert die rote Lsg., konzentriert etwas auf dem Wasserbade und läßt einige Tage stehen. — Farblose wasserklare monokline Tafeln. (Kristallographische Einzelheiten von Hülsewig a. a. O.). Schmilzt beim Erhitzen im Kristallwasser und gibt eine weiße undurchsichtige M. Durch W. wird CuCN abgeschieden. Von der Forst (*Beitr. z. Kenntn. der Doppelcyanide des Cu u. Hg, Dissert., Würzburg* **1904**, 55); Grossmann u. von der Forst (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 103).

	Berechnet.	Von der Forst. Gefunden.		
Sr	18.93	19.33	18.91	18.80
Cu	27.47	27.21	27.36	26.97
H_2O	31.10	30.62	31.74	

Der a. a. O. angegebene Gehalt an CN wurde aus der Differenz berechnet. P.

E. *Kaliumstrontiumcuprinitrit.* a) $2KNO_2,Sr(NO_2)_2,Cu(NO_2)_2$. — Man löst in der einen Hälfte von 50 ccm $NaNO_2$-Lsg., die in 1 l 500 g rohes Salz enthält, 7.5 g KCl und 8.5 g $CuCl_2,2H_2O$, in der anderen unter Zusatz von etwas W. 26.6 g $SrCl_2,6H_2O$ und verfährt wie beim Calciumsalz. — Dunkelgrünes feines kristallinisches Pulver, stark lichtbrechend, u. Mk. in Kanadabalsam intensiv grün durchsichtig. 100 T. W. lösen bei 20° 10.82 T. Przibylla (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 428).

		Przibylla (im Mittel).
K	15.48	15.55
Sr	17.32	17.51
Cu	12.55	12.57
NO_2	54.64	54.07
$K_2SrCu(NO_2)_6$	99.99	99.70

Ein Präparat, das aus unbekannten Mengen der Bestandteile erhalten war, gab: 16.31% K, 15.97 Sr, 12.84 Cu; eines aus 17 g $CuCl_2,2H_2O$, 14.9 g KCl und 26.6 g $SrCl_2,6H_2O$ in zusammen 100 ccm $NaNO_2$-Lsg.: 16.45 K, 15.92 Sr, 13.35 Cu; ein mit der äquivalenten Menge $Sr(NO_3)_2$ dargestelltes: 16.27 K, 16.77 Sr, 12.32 Cu. Przibylla.

b) *Isomorphe Mischungen.* — Nach Przibylla (*a. a. O.*; *Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 448). — b[1]) Ein Prod., dessen Analyse zur Formel $8KNO_2,3Sr(NO_2)_2,4Cu(NO_2)_2$ führt, wird als dunkelgrüner kristallinischer Nd. mit 16.86% K, 14.04% Sr, 13.87% Cu erhalten, wenn man in

der Hälfte von 180 ccm $NaNO_2$-Lsg. (in 1 l 500 g rohes Salz) 17 g $CuCl_2,2H_2O$ und 15 g KCl, in der anderen 13 g $SrCl_2,6H_2O$ löst und wie beim Calciumsalz verfährt. Behandelt man dasselbe Salz, das im Gemisch verschiedener Proben 16.63 % K + 19.52 % NO_2, 15.52 % Sr + 16.33 % NO_2, 12.97 % Cu + 18.77 % NO_2 hat, mit W. von 70°, hält diese Temp. während des Lösens aufrecht, filtriert und läßt abkühlen, so kristallisiert ein Prod., das abgesaugt, mit A. gewaschen und in gelinder Wärme getrocknet, 16.02 % K + 18.82 % NO_2, 16.48 % Sr + 17.70 % NO_2, 12.77 % Cu + 18.47 % NO_2 ergibt.

b[2]) Man setzt zu Lsgg., die K : Sr : Cu = 2 : 1 : 1 enthalten, wachsende Mengen $Sr(NO_2)_2$. Und zwar löst man 1) 34 g $CuCl_2,2H_2O$ in möglichst wenig W. und mischt mit 70 ccm $NaNO_2$-Lsg. (500 g in 1 l); 2) stellt ebenso die Lsg. von 29.8 g KCl in 70 ccm $NaNO_2$-Lsg. her, filtriert 1) und 2) und mischt. Versetzt man diese Lsg. mit 10 ccm des 90 ccm betragenden Filtrats der Mischung von 54 g $SrCl_2,6H_2O$ in wenig W. mit 70 ccm $NaNO_2$-Lsg., so fallen reichlich (13 g):

α) dunkelgrüne achteckige, oft rundliche isotrope Kristalle mit 18.17 % K + 21.41 % NO_2, 11.32 % Sr + 11.91 % NO_2, 15.38 % Cu + 22.40 % NO_2.

β) Gibt man in das unverdünnte Filtrat von *α*) 20 ccm $Sr(NO_2)_2$-Lsg., so fallen 23.9 g eines *α*) sehr ähnlichen Prod. mit 17.65 % K + 20.80 % NO_2, 12.84 % Sr + 13.51 % NO_2, 14.35 % Cu + 20.89 % NO_2.

γ) Das unverdünnte Filtrat von *β*) gibt mit 20 ccm $Sr(NO_2)_2$-Lsg. 19 g acht- und sechseckige, in der Hauptmasse isotrope Kristalle, von denen die dünneren durchsichtigen einen dunkleren Kern und einen helleren pleochroitischen (von blaugrün zu gelbgrün) Hof haben. Sie enthalten 16.82 % K + 19.84 % NO_2, 14.96 % Sr + 15.73 % NO_2, 13.25 % Cu + 19.30 % NO_2.

δ) Aus dem Filtrat von *γ*) werden durch 20 ccm $Sr(NO_2)_2$-Lsg. 5 g sechseckige und quadratische Tafeln erhalten, die durchsichtiger als die vorigen, meist pleochroitisch und deutlich anisotrop sind mit der Auslöschungsrichtung parallel zu den Kanten der Quadrate. Viele Quadrate enthalten aber einen isotropen und einen anisotropen Teil oder löschen in unregelmäßig begrenzten Sektoren in verschiedenen Richtungen aus. Gefunden: 16.06 % K + 18.93 % NO_2, 16.62 % Sr + 17.10 % NO_2, 12.77 % Cu + 18.60 % NO_2.

ε) Gibt man die Hälfte des Filtrats von *δ*) in 10 ccm der Lsg. von KNO_2 und $Cu(NO_2)_2$, so treten ähnliche Verhältnisse wie bei *δ*) auf. Gefunden 16.82 % K + 19.82 % NO_2, 16.70 % Sr + 17.56 % NO_2, 12.07 % Cu + 17.59 % NO_2.

b[3]) Man gibt von 1) 100 ccm Lsg., die durch Lösen von 34 g $CuSO_4,5H_2O$ in wenig W., Mischen mit 70 ccm wss. $NaNO_3$ und Filtrieren erhalten werden, wachsende Mengen zu 2) der Lsg., die durch Erwärmen und Zusatz von etwas W. aus 30 g KCl und 54 g $SrCl_2,6H_2O$ in 140 ccm $NaNO_2$-Lsg. erhalten ist.

α) Die gesamte Lsg. 2) gibt mit 20 ccm von 1) kleine hellgrüne Skelettkristalle von kantenzackigen anisotropen Würfeln mit wechselnder Auslöschung parallel den Würfelkanten, die wohl den größten möglichen Gehalt an Sr zeigen und enthalten: 16.67 % K + 19.65 % NO_2, 16.77 % Sr + 17.67 % NO_2, 11.80 % Cu + 17.20 % NO_2.

β) Werden zu dem Filtrat von *α*), das über Nacht völlig kupferfrei geworden ist, noch 20 ccm von Lsg. 1) gesetzt, so erhält man in kupferfreier Mutterlauge wie *α*) aussehende Kristalle von fast derselben Zus.

b[4]) Man gibt von 1) der Lsg. von 15 g KCl in 35 ccm $NaNO_2$-Lsg. wachsende Mengen zu 2) der filtrierten Lsg. aus 17 g $CuSO_4,5H_2O$ und 27 g $SrCl_2,6H_2O$, wenig W. und 70 ccm $NaNO_2$-Lsg.

α) Die gesamte Lsg. 2) gibt mit 20 Vol.-% der Lsg. 1) u. Mkr. dunkle, deutlich pleochroitische Würfel mit isotropem Kern und anisotroper Umrandung, die parallel zu den Würfelkanten auslöscht, mit 16.21 % K + 19.11 % NO_2, 16.67 % Sr + 17.85 % NO_2, 12.36 % Cu + 18.00 % NO_2. Die Mutterlauge war vielleicht kaliumfrei.

β) Das Filtrat von *α*) liefert mit weiteren 20 Vol.-% der Lsg. 1) ein Prod. von gleichem Aussehen wie *α*) mit 16.12 % K + 18.50 % NO_2, 16.81 % Sr + 17.71 % NO_2, 12.75 % Cu + 18.57 % NO_2.

F. *Cäsiumstrontiumcuprorhodanid.* $3CsSCN,Sr(SCN)_2,2CuSCN$. — Man löst 5 g CuSCN in einer gesättigten Lsg. von 30 g CsSCN und 30 g $Sr(SCN)_2$. — Eigenschaften wie beim Baryumsalz (S. 1147). Merriam bei H. L. Wells (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 274). Nähere kristallographische Angaben bei Blake (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 16, (1903) 12).

	Berechnet.	Merriam. Gefunden.	
Cs	39.12		
Sr	8.59	8.72	
CuSCN	23.85	24.17	
Lösliches SCN	28.44	28.53	28.48

Kupfer und Calcium.

A. *Kupfercalcium.* — Cu legiert sich mit Ca in jedem Verhältnis. — 1. Man legt Ca in Stücken in einen mit MgO ausgekleideten und vorgewärmten Schamottetiegel und gießt fl. Cu darauf. So geht kein Ca verloren. STOCKEM (*Metall.* 3, (1906) 148). Bringt man ein kleines Stück Ca auf geschmolzenes Cu, so verbrennen die Dämpfe des Ca unter Knistern. DONSKI. Man legt in einem mit gebranntem MgO ausgefütterten Tiegel auf eine Schicht Kupferfeile in Kupferblech eingeschlagenes Ca, bringt darüber Kupferfeile, darauf eine Schicht von festgestampftem MgO und wieder Kupferfeile. So wurde α) eine 6.7 % Ca enthaltende ziemlich rotgelbe homogene, oder β) eine gelbe Legierung; oder γ) eine mit 13.4 % Ca erhalten. Die Mischung ist nicht gut. Füttert man nicht mit MgO aus, so wird der Tiegel stark angegriffen. Wurde das eingehüllte Ca in Kupferfeile eingebettet und unter einer Schicht von NaCl geschmolzen, so enthielt die rotgelbe Legierung Si, Al und 6.5 % Na; unter einer Decke von $CaCl_2$ nahm das Cu fast kein Ca, aber viel Si auf. Das einfache Eintauchen von Ca in geschmolzenes Cu ist sehr gefährlich. Das Ca des Handels enthält zu viel Silicium. ŠETLIK (*Chem. Ztg* 29, (1905) 218; die meisten Verss. von STANĚK und MILBAUER). — 2. Durch Erhitzen von 100 g pulverisiertem CuCl mit 40 g Ca-Spänen im Eisenschiffchen in luftleerer Porzellanröhre erhält man eine Legierung mit 18 % Ca. Gef. 78.1, 80.0 % Cu; 18.8, 18.3 % Ca; 1.2, 0.9 % Si. Das durch Reduktion von $CuCl_2$ durch Cu erhaltene CuCl wurde vorher in der Luftleere getrocknet und in HCl-Gas erhitzt. HACKSPILL (*Compt. rend.* 142, (1906) 91). — 3. Man reduziert durch CaC_2 entweder CuO, WARREN (*Chem. N.* 75, (1897) 3), oder auch Kupfersalze, TARUGI (*Gazz. chim. ital.* 29, I, 509; *J. B.* 1899, 626). Vgl. a. S. 622. Die Reduktion von CuO durch CaC_2 erfordert 1408°, bei 400° wird noch nicht, bei 432° unvollständig reduziert. TARUGI. Bei der Reduktion des CuO muß man einen großen Ueberschuß an CaC_2 anwenden; man erhält infolgedessen die Legierung fein verteilt und umgeben von CaO und C; die Vereinigung zu einem König wird um so schwieriger je reicher an Ca die Legierung werden soll; setzt man $CaCl_2$ zu, so erfolgt die Reduktion bei niedrigerer Temp. und geht wenig Ca in das Cu; eine Legierung mit 1.066 % Ca wird aus 10 g CuO und 10 g CaC_2 erhalten. VON KÜGELGEN (*Z. Elektrochem.* 7, (1901) 559). — Die Farbe wird mit zunehmendem Gehalt an Ca heller. STOCKEM. Eine Legierung mit 6.7 % Ca ist rotgelb, ŠETLIK, eine mit 18 % Ca orangegelb, HACKSPILL, eine mit 20 % Ca rein weiß und zerfällt an der Luft. STOCKEM. Legierungen mit 1.27 bis 1.5 % Ca, TARUGI, die Legierung α) mit 6.7 % ist ziemlich luftbeständig, γ) mit 13.4 % Ca oxydiert sich bald an der Luft, ŠETLIK; die mit 18 % Ca beim Erhitzen, HACKSPILL. Geringe Mengen Ca machen das Cu spröder, 7 % Ca sehr stark. Dagegen verläuft die Desoxydation von Cu durch Ca gut (vgl. a. S. 613) und liefert sehr dichte und duktile Güsse. STOCKEM. Die Legierungen mit 1 % Ca sind kaltbrüchig und von geringer Zugfestigkeit; WARREN; vielleicht infolge Beimengung von Silicium. VON KÜGELGEN. Die nach 1, α) und β) und nach 2) dargestellten Legierungen sind sehr spröde, HACKSPILL; ŠETLIK. — Der Schmp. des Cu wird durch 1 % Ca um 8°, durch 5 % Ca um 74° herabgesetzt; bei 920° zeigt die Erstarrungskurve einen eutektischen Haltepunkt; nach der Behandlung mit verd. HNO_3 erscheinen u. Mk. abgerundete Kristalliten von Cu, umgeben von einem dunklen feinkörnigen Eutektikum. — Legierungen mit 1 % und mehr Ca entwickeln H aus Wasser. DONSKI (*Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 185). Digeriert man die 1 %ige Legierung längere Zeit mit k. W., so bläut dieses rotes Lackmuspapier schwach. VON KÜGELGEN. Die Legierung nach 1, β) zers. W. langsam, ŠETLIK; die 18 %ige zers. Wasser. HACKSPILL. Die verschiedenen Legierungen werden teilweise durch W., völlig durch verd. HCl zersetzt. TARUGI. Reduziert im geschmolzenen Cu Oxyde (s. a. oben) und Sulfide, entfernt gelöste Gase und reagiert auch sonst. PRATT (*Engl. P.* 1699 (1907); *Chem. Ztg.* 32, (1908) Rep. 612).

B. *Calciumcuprioxyd.* — Eine kristallisierte Verb. bildet sich beim Erhitzen von CuO auf 2500° durch den elektrischen Lichtbogen im Kalktiegel. MOISSAN (*Compt. rend.* **115**, (1892) 1036; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 957). — CaO entzieht der Lsg. von $CuO,4NH_3$ das CuO. KUHLMANN (*Ann.* **41**, (1842) 227). — Wird ein Gemenge von 1 Mol. CuO und 2 Mol. CaO bei Hochdruck in Ggw. von W. erhitzt, so erhält man Zemente (vielleicht 2CaO,CuO) von großer Härtefähigkeit und Beständigkeit gegen Salzlösungen. ZEMENTFABRIK STEINSCHAL MAX REICHE (*D. R.-P.* 205083 (1907)). — 3CaO,CuO fällt, wenn man 10%ige Lsg. von $CuSO_4,5H_2O$ mit so viel 0.135%ig. Kalkwasser versetzt, daß auf 10 Mol. CuO 500 bis 5000 Mol. CaO kommen. Ist möglicherweise in der *Bordelaiser Brühe* vorhanden. PICKERING (*J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1995; *Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 261).

C. *Calciumcuprat?* — Darst. nach CRUM siehe bei Cu_2O_3 (S. 787). — OSBORNE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, (1886) 336) berechnet aus CRUM's Analysen O : CuO = 1 : 2.11 bis 2.30. Er fand bei wiederholter Darst. 1 : 2.25 bis 3.25. Der Körper enthält CaO, wie durch folgende Darst., die allerdings eine O-ärmere Verb. gab, bewiesen wurde: Man gießt unter Abschluß des CO_2 der Luft zu einem Gemisch von kalter Calciumhypochlorit-Lsg. und Kalkwasser $Cu(NO_3)_2$-Lsg. Das $Cu(OH)_2$ geht in 4 bis 5 Min. vollkommen in Lsg., die blaue Lsg. wird bald grün und fast schwarz, läßt dann einen im durchgehenden Lichte karmoisinroten Nd. fallen, der in wenigen Minuten unter Entw. von O schwarz wird. Nach 24stündigem Stehen auf Eis mit Kalkwasser gewaschen gibt der Nd., der u. Mk. homogen ist und blaßroten Schein zeigt, 25.34 CuO : 12.39 CaO : 0.0675 O. Nach einer Woche ist er dichter und glänzend rosenrot; leicht zersetzlich. — Ist vielleicht der zinnoberrote glänzende Ueberzug, der sich auf CaO bei Darst. von Cu_3O (S. 723) bildet. BAILEY u. HOPKINS (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 271).

D. *Ammoniumcalciumcuprinitrit.* $(NH_4)_2CaCu(NO_2)_6$. — Man löst 10.7 g NH_4Cl und 17 g $CuCl_2,2H_2O$ in möglichst wenig W., 11.1 g geschmolzenes $CaCl_2$ in 100 ccm $NaNO_2$-Lsg. (1 : 2), filtriert und kühlt beide Lsgg., mischt, wobei N_2O_3 und N entweichen, schwemmt mit A. auf, wäscht (vgl. weiter unten das Kaliumtripelsalz) damit und trocknet in gelinder Wärme. — Tief grünes kristallinisches Pulver, u. Mk. Würfel, Pulver grün. Hält sich am besten über $CaCl_2$. An der Luft beginnt nach einigen Wochen Zers. unter Feuchtwerden und Entw. von N_2O_3. Wl. in Alkohol. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 423).

	Berechnet.	PRZIBYLLA. Gefunden.
Ca	9.62	9.58
Cu	15.26	15.17

E. *Calciumcuprisulfid.* — Bei Weißglut erhält man aus 10 T. trocknem $CuSO_4$ und 5 T. $CaSO_4,2H_2O$ im Kohlentiegel 6.47 T. gut geschmolzenes blasiges bleigraues Sulfid mit eingesprengten Körnern von Cu, aus dem Essigsäure unter Entw. von H_2S das CaO löst. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 300).

F. *Calciumcuprisulfat. Basisch.* a) $CaSO_4,3Cu(OH)_2,CuSO_4,3H_2O$. — Natürlich als *Urvölgyit* oder *Herrengrundit* in rhombischen Kristallen. D. 3.132, SCHENCK (*Miner. Mitth.* [2] **2**, (1879) 311); 2.90, WINKLER (*Jahrb. Sachsen* **1886**; *Rammelsberg's Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 2. Suppl. **1895**, 102).

	Berechnet von RAMMELSBERG.		SCHENCK.	WINKLER.
CaO	56	8.74	8.59	8.52
4CuO	317.6	49.55	49.52	49.66
$2SO_3$	160	24.96	24.62	24.72
$6H_2O$	108	16.75	16.73	17.10
$CaSO_4,3CuO,CuSO_4,6H_2O$	641.6	100.00	99.46	100.00

SCHENCK fand außerdem 0.14% FeO und 0.33% SiO_2. WINKLER's Probe war frei von Gips. BERWERTH (*Z. Kryst.* **3**, (1879) 373) fand 2.05% CaO und 54.16% CuO, scheint aber einen gipshaltigen Arnimit untersucht zu haben. RAMMELSBERG.

b) $4CaO,SO_3,10CuO,SO_3$. — Man fällt die Lsg. von 10% $CuSO_4,5H_2O$ mit 0.135%ig. Kalkwasser, so daß auf 10 Mol. CuO 18 bis 36 Mol. CaO kommen. PICKERING.

c) $10CaO,SO_3,10CuO,SO_3$. — Ein Nd. von annähernd dieser Zus. entsteht, wenn man die Lsg. von 10% $CuSO_4,5H_2O$ durch 0.135%ig. Kalkwasser fällt, so daß auf 10 Mol. CuO mindestens 108 Mol. CaO kommen. PICKERING.

Die beiden Verbb. b) und c) sind in der *Bordelaiser Brühe* (vgl. S. 830) vorhanden. PICKERING.

G. *Calciumcuprothiosulfat.* — Fällen von wss. CaS_2O_3 mit $CuSO_4$ oder Digerieren mit $CuCO_3$ gibt eine farblose Lsg., die sich nach der Uebersättigung mit NH_3 an der Luft schnell bläut. HERSCHEL (*Edinb. phil. J.* **1**, (1819) 8, 396). — Verfährt man analog wie beim Baryumsalze (S. 1145), so zers. sich die Lsg. beim Stehen im Exsikkator. ROSENHEIM u. STEINHÄUSER.

H. *Ammoniumcalciumcuprisulfat.* $(NH_4)_2Ca_2Cu(SO_4)_4,2H_2O$. — Man kocht genügend konz. Lsgg. von $CuSO_4$ und $(NH_4)_2SO_4$ mit $CaSO_4$, saugt warm ab, wäscht schnell mit wenig W., verd. A., Gemisch von A. und Ae. und trocknet. Die Darst. gelingt sehr leicht. — Hellblaue kleine Kristalle. Sehr beständig. D'ANS (*Ber.* **41**, (1908) 1778).

	Berechnet.	D'ANS. Gefunden.
NH_4	6.02	6.00
Ca	13.37	13.43
Cu	10.6	10.65
$CuO,CaSO_4$	58.64	58.67
$(NH_4)_2SO_4,2H_2O$	28.03	28.29

$CuO,CaSO_4$ Glührückstand. $(NH_4)_2SO_4,2H_2O$ durch vorsichtiges Erhitzen bis zur beginnenden dunklen Rotglut in einem elektrischen Tiegelofen bestimmt; der Gewichtsverlust ist etwas zu groß, da das Prod. schon etwas schwarz geworden war. D'ANS.

J. *Calciumcuprokarbonat.?* — *Cuprocalcit* aus Jca, Peru, von D. 3.90 hat neben anderem 50.45% Cu_2O, 20.16 CaO, 24.00 CO_2, 3.20 H_2O. RAIMONDI (*Z. Kryst.* **6**, (1882) 630). Ist vielleicht ein Gemenge von Kalkspat und Cu_2O (Ziegelerz). DAMOUR (*Bull. soc. franç. minér.* **1**, (1878) 130); C. HINTZE (*J. B.* **1883**, 1853).

K. *Calciumkarbonat-Cupriphosphat.* — Das Mineral *Tirolit* hat nach Abzug von 7% hygroskopischem W. die Zus. $CaCO_3,2Cu(OH)_2,2Cu_3(PO_4)_2,2H_2O$. CHURCH (*Ber.* **5**, (1872) 1062). Vgl. Cu u. As.

L. *Calciumcupriacetate.* a) *Basische.* α) $Ca(C_2H_3O_2)_2,CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,4H_2O$. — In blauen Kristallen, die andere optische Verhältnisse wie die des $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ zeigen, im käuflichen Grünspan. BREWSTER (*Schw.* **33**, (1821) 342); mit Analyse von URE).

	Berechnet von GMELIN.		URE.
CaO	56	11.39	11.4
2CuO	160	32.52	32.0
$2C_4H_6O_3$	204	41.46	42.0
$4H_2O$	72	14.63	14.6
$Ca(C_2H_3O_2)_2,CuO,Cu(C_2H_3O_2)_2,4H_2O$	492	100.00	100.0

β) $6Ca(C_2H_3O_2)_2,Cu(OH)_2,6Cu(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$. — 1. Man fügt $Ca(OH)_2$ oder $CaCO_3$ zu Essigsäure, filtriert, konzentriert, fügt $CuSO_4,5H_2O$ in Kristallen oder in Lsg. zu, kocht und läßt das Filtrat kristallisieren. — 2. Man erhitzt die Lsg. von Salz b). — 3. Man läßt frisch gefälltes $Cu(OH)_2$ auf das Gemisch von wss. $Ca(C_2H_3O_2)_2$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2$ wirken. — Gute Kristalle. Fast neutral. PONTHUS (*Engl. Pat.* 3536 (1906)).

b) *Normales.* $CaCu(C_2H_3O_2)_4,6H_2O$. — Nach ETTLING mit 8 Mol. H_2O. — 1. Man reibt 1 Mol. $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ mit 1 Mol. $Ca(OH)_2$ und etwas W. zusammen, fügt die 6- bis 8-fache Menge W. und nach Erwärmen so viel Essigsäure hinzu, bis $Cu(OH)_2$ gelöst ist und läßt bei 25° bis 37° verdunsten. ETTLING (*Ann.* **1**, (1832) 296). — 2. Man löst unter mäßigem Erwärmen in 350 ccm W. 25 g (1 Mol.) $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ und 66 g (3 Mol.) Calciumacetat (mit 6% H_2O), filtriert und läßt abkühlen. Die Mutterlauge kann noch wenig eingedampft werden. RÜDORFF (*Ber.* **21**, (1888) 279). Aus molekularen Lsgg. wird die Verb. nur bei Zimmertemp. oder beim Verreiben mit 6 Mol. W., wobei nach kurzer Zeit eine steinharte M. entsteht, erhalten. REICHER (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **6**, (1887) 356; *Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 222). Die molekularen Lsgg. geben zuerst $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$, darauf das Doppelsalz, meist vermischt mit $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ und

schließlich mit $Ca(C_2H_3O_2)_2$. RÜDORFF. — 3. Man mischt 50 ccm Essigsäure, die mit dem dreifachen Vol. W. verdünnt und durch frisch gefälltes $Cu(OH)_2$ neutralisiert ist, und 150 ccm Essigsäure, die verdünnt und mit $CaCO_3$ unter Erwärmen neutralisiert ist. RÜDORFF. — Blaue (in der Farbe dem $CuSO_4,5H_2O$ ähnliche) durchsichtige quadratische, oder durch Abstumpfen der Seitenkanten achtseitige Säulen. ETTLING. Tetragonal. SCHABUS (*Ber. Wien. Akad.* **1850**, 59; wo nähere Angaben). a : c = 1 : 1.032; stark paramagnetisch; die größte Induktion fällt mit der Hauptachse c zusammen. VON LANG (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **108**, (1901) 557). Bei Zimmertemp. luftbeständig, RÜDORFF; verwittert etwas an der Luft, ETTLING. Auch über $CaCl_2$ 48 Stdn. unverändert. RÜDORFF. Druck von 600 Atm. spaltet bei 16° in die Komponenten. VAN'T HOFF (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **6**, (1887) 91); SPRING u. VAN'T HOFF (*Bull. Acad. Belg.* [3] **13**, (1887) 409; *Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 227). Bei 60° gehen merkliche Mengen W. und Essigsäure fort, RÜDORFF; zerfällt bei 75° unter Freiwerden von Essigsäure, ETTLING; über 76.2° bis 78° in seine Komponenten, wobei sich das Vol. von 340.1 auf 323.4 vermindert; unter dieser Temp. erfolgt langsam Rückbildung. REICHER. Umwandlungstemp. der einfachen Salze in das Doppelsalz 70°. VAN'T HOFF u. VON DEVENTER (*Ber.* **19**, (1886) 2142). Ll. in W. ETTLING. Die Tension der gesättigten Lsg. ist bei etwa 80° gleich der des festen Salzes, darunter viel größer; auch in Lsg. tritt bei 76.2° bis 78° Zerfall ein. REICHER. Läßt sich nur aus einer Lsg. von $Ca(C_2H_3O_2)_2$, auch bei freiwilligem Verdunsten, umkristallisieren. RÜDORFF.

	Berechnet von GMELIN.		ETTLING.
CaO	56	11.57	11.60
CuO	80	16.53	16.47
$2C_4H_6O_3$	204	42.15	43.88
$8H_2O$	144	29.75	30.63
$CaCu(C_2H_3O_2)_4,8H_2O$	484	100.00	102.58

		RÜDORFF. Mittel.
Ca	8.94	9.03
Cu	14.16	14.15
$C_2H_3O_2$	52.75	52.64
H_2O	24.15	
$CaCu(C_2H_3O_2)_4,6H_2O$	100.00	

Die Analysen sind von FELD ausgeführt. RÜDORFF.

M. *Calciumcuprocyanide.* — Haben andere Typen wie das Strontiumsalz und teilweise andere wie die Baryumsalze. — a) $Ca(CN)_2,3CuCN,8H_2O$. — Man behandelt äquimolekulare Mengen von CaO und CuCN unter stetem Kühlen mit HCN, filtriert, engt etwas ein und läßt an der Luft verdunsten. — Farblose wasserklare lange rhombische prismatische Nadeln mit lebhaften Polarisationsfarben. Schmilzt beim Erhitzen im Kristallwasser. Färbt sich bei wochenlangem Stehen oberflächlich grün. W. zers. sofort. VON DER FORST (*Beitr. z. Kenntn. der Doppelcyanide des Cu u. Hg, Dissert., Würzburg* **1904**, 57); GROSSMANN u. VON DER FORST (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 99).

	Berechnet.	VON DER FORST. Gefunden.	
Ca	7.94	8.36	8.26
Cu	37.77	37.91	37.34
H_2O	28.51	28.42	28.31

Der a. a. O. angegebene Gehalt an CN wurde, wie bei den folgenden Verbb., aus der Differenz berechnet. P.

b) $3Ca(CN)_2,5CuCN,18H_2O$. — Es konnte nicht festgestellt werden, ob eine einheitliche Verb. oder ein Gemisch zweier Salze vorliegt. — Man konzentriert die Mutterlauge von a) etwas und läßt erkalten. Wurde nur einmal erhalten. — Farblose lange rhombische Tafeln mit Spaltungsrissen längs ∞P∞. VON DER FORST.

	Berechnet.	VON DER FORST. Gefunden.
Ca	11.48	10.88
Cu	30.32	30.49
H_2O	30.90	31.35

c) $Ca(CN)_2,CuCN,4H_2O$. — Man engt das Filtrat von b) etwas auf dem Wasserbade ein, läßt längere Zeit im Exsikkator über H_2SO_4 stehen und preßt zwischen Fließpapier. — Farblose wasserklare bis 5 cm lange prismatische luftbeständige Nadeln. Wird beim Erhitzen trübe. W. zers. leicht. VON DER FORST; GROSSMANN u. VON DER FORST (*a. a. O.*, 106).

	Berechnet.	VON DER FORST. Gefunden.	
Ca	15.80	15.42	15.58
Cu	25.05	25.35	25.07
H_2O	28.36	28.72	28.61

N. *Kaliumcalciumcuprinitrit.* a) $K_2CaCu(NO_2)_6$. — Man löst 17 g $CuCl_2$, $2H_2O$ in 50 ccm $NaNO_2$-Lsg., die in 1 l 500 g rohes Salz enthält, unter Zugabe von etwas W. auf, filtriert vom basischen Cuprisalz, löst andererseits 14 g KCl und 11.1 g geschmolzenes $CaCl_2$ in 50 ccm $NaNO_2$-Lsg., filtriert von NaCl, kühlt beide Lsgg. auf etwa 8° ab, mischt, rührt durch, wobei Erwärmung und Entw. von etwas N_2O_3 eintritt, läßt abkühlen, saugt ab, schwemmt in 85 %igem A. auf, dekantiert, bringt mit A. auf das Saugfilter, wäscht mit A. nach, saugt ab und trocknet in gelinder Wärme, event. auch über konz. H_2SO_4. — Tief grünes kristallinisches Pulver, u. Mk. sehr kleine Würfel, zerrieben grün. 100 T. W. lösen bei 20° 14.97 T. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 421).

	Berechnet.	PRZIBYLLA. Gefunden.	
K	17.09	17.02	17.04
Ca	8.73	8.65	
Cu	13.86	13.94	13.84

b) *Isomorphe Mischungen.* — Existieren, wenn auch nicht in der Ausdehnung wie beim Strontiumsalze (S. 1148). — α) Löst man 18.6 g KCl, 13.9 g $CaCl_2$ und 4.2 g $CuCl_2,2H_2O$, mischt mit 76 ccm der Lsg. von 500 g rohem $NaNO_2$ in 1 l, so scheidet die Lsg., die $K_2 : Ca : Cu = 5 : 5 : 1$ enthält, nach 3 Tagen unter starker Abnahme der Farbe der Lsg. mkr. würfelförmige isotrope Kristalle aus mit 17.28 % K_2 + 20.31 % NO_2, 8.51 % Ca + 19.59 % NO_2, 13.97 % Cu + 20.24 % NO_2. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **18**, (1898) 454).

β) Gibt man zu 25 Vol.-% des Filtrats von α) die Lsg. von 13 g KCl und 21 g $CuCl_2,2H_2O$ in 50 ccm $NaNO_2$-Lsg., so scheidet sich aus der $K : Ca : Cu = 10 : 1 : 5$ enthaltenden Lsg. eine kleine Menge von mkr. Kombinationen von Würfel und Oktaeder ab, die stark pleochroitisch und in isotrope und anisotrope Felder geteilt sind. Gefunden: 18.48 % K + 21.72 % NO_2, 7.58 % Ca + 17.44 % NO_2, 14.62 % Cu + 20.20 % NO_2. PRZIBYLLA.

O. *Kaliumcalciumcuprisulfat.* $K_2Ca_2Cu(SO_4)_4,2H_2O$. — Wie das Ammoniumsalz H. Bildet sich schwieriger. — Hellblaue (wohl etwas heller als Verb. H) gut ausgebildete Einzelkristalle. Sehr beständig. D'ANS.

P. *Natriumcalciumcuprisulfat. Basisch.* a) $(Na_2,Ca)SO_4,10CuO,2SO_3$. — Der Nd., der aus der Lsg. von 30 Mol. Na_2SO_4 und 10 Mol. $CuSO_4$ durch 8 Mol. CaO entsteht, hat annähernd diese Zus. PICKERING.

b) $2(Na_2,Ca)SO_4,10CuO,SO_3$. — Man versetzt die Lsg. von 15 bis 45 Mol. Na_2SO_4 und 10 Mol. $CuSO_4$ mit der von 9 Mol. CaO. PICKERING.

Kupfer und Magnesium.

A. *Kupfermagnesium.* a) *Allgemeines.* — 1. Man trägt Mg unter geschmolzenes Cu, das mit Holzkohle bedeckt ist, ein. Man schmilzt 200 g Cu mit einem Flußmittel aus 2 T. NaCl und 1 T. $CaFl_2$, bringt bei Hellrotglut durch einen zur Schlinge gebogenen Eisendraht 50 g Mg darunter, und kühlt schnell ab; Verlust 1 3/4 %. PARKINSON (*J. Chem. Soc.* [2] **5**, (1867) 117, 123). Man gibt auf 60 g geschmolzenes Cu zuerst 15 g Mg und dann geschmolzenen Borax. Die so erhaltene Legierung mit 11 % Mg kann mit Cu zu ärmeren Legierungen verschmolzen werden. WARREN (*Chem. N.* **60**, (1889) 272). Die Vereinigung der beiden Metalle erfolgt beim Schmp. des Mg, wenn man Cu eintaucht oder besser fein verteilt einträgt.

in Mg, das mit einem Flußmittel (z. B. Gemenge von $MgCl_2$, KCl, NaCl und etwas $CaFl_2$) geschmolzen ist. Die dünne, auf dem Mg schwimmende Haut des Flußmittels verhindert das Verbrennen. ALUMINIUM- u. MAGNESIUM-FABRIK HEMELINGEN (*D. R.-P.* 122312 (1900)). Setzt man 0.05% Mg zu Cu-Legierungen, so geht es in den Schaum. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON (*Giesserei-Ztg.* 4, (1907) 109; *Rev. Mét.* 4, (1907) *Extr.* 524). — 2. Läßt man die beim Erhitzen von MgO und C im elektrischen Widerstandsofen entstehenden Dämpfe von Mg durch Cu absorbieren, so erhält man Legierungen mit etwa 2% Magnesium. SLADE (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 29; *J. Chem. Soc.* 93, (1908) 327). — 3. Man erhitzt ein Gemenge von CuCl und Mg-Feile. Unter heftiger Rk. und Feuererscheinung wird neben Cu eine rotgelbe spröde Legierung erhalten. A. SCHMIDT (*Dissert. Tübingen* 1891); SEUBERT u. SCHMIDT (*Ann.* 267, (1892) 228). — 4. Kryolith wird mit Anoden aus Cu elektrolysiert. BOGUSKI (*Dingl.* 258, (1885) 166). — 5. Der kathodische Nd. aus je 0.25 g Cu und Mg enthaltenden Lsgg. wird in Ggw. von 1 ccm HNO_3, D. 1.43, bei zu hoher Stromdichte weiß. ASHBROOK (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1286). Cu und Mg lassen sich aus den Lsgg. der Sulfate elektrolytisch nicht zusammen abscheiden; der Nd. von Cu schließt Salz ein. A. SIEMENS (*Z. anorg. Chem.* 41, (1904) 257). — 6. Man mengt die Lsg. von $MgCO_3$ in einer organischen Säure, die mit Stärkemehl oder Zucker gekocht und dann neutralisiert ist, mit $Cu(CN)_2$ und elektrolysiert mit Cu-Anode. RIETZ u. HEROLD (*D. R.-P.* 58136 (1890)).

Unter den Legierungen gibt es zwei Verbb.: Cu_2Mg und $CuMg_2$, URASOFF (*J. russ. phys. Ges.* 39, 1566; *C.-B.* 1908, I, 1038), SAHMEN (*Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 26); außerdem CuMg, BOUDOUARD (*Compt. rend.* 135, (1902) 794; 136, (1903) 1327; *Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 5, 854; 29, (1903) 630; *Rev. industr.* 1902, 478; *Bull. soc. d'encourag.* 102, (1903) 200). Die Metalle bilden miteinander und mit den Atom-Verbb. keine festen Lsgg. URASOFF. — Die physikalischen Eigenschaften ähneln sehr denen der Legierungen von Cu und Al. BOUDOUARD. Die Mikrostruktur stimmt vollkommen mit dem Abkühlungsdiagramm (s. unten) überein. Bis 21.5 At.-% Mg (Konzentrationsgebiet AB) sieht man primär ausgeschiedene Kristalle von Cu, umgeben vom lamellaren Eutektikum B, das mit steigendem Gehalt an Mg zunimmt. Es schließt bis 33.3 At.-% Mg (Gebiet BC) Kristalle von Cu_2Mg ein. Diese liegen bis 56 At.-% Mg (Gebiet CD) im Eutektikum D und sind bei sekundärer Ausscheidung ungewöhnlich groß, wie auch im Gebiet DE (bis 66.7 At.-% Mg), in dem auch $CuMg_2$ auftritt. Dieses kristallisiert im Gebiet EF (bis 85 At.-% Mg) primär, während im Gebiet FG primär Dendriten von Mg im körnigen Eutektikum F sich ausscheiden. SAHMEN. — Sehr kupferreiche Legierungen sind rot. SAHMEN. Die Legierung mit 10% Mg ist ausgesprochen gelb und nimmt schöne Politur an, die mit 20% Mg ist gelblich, die Legierungen mit 30% und mehr Mg sind weiß, mehr oder weniger glänzend. BOUDOUARD. Schon 1½% Mg machen das Cu heller und etwas härter, die Legierung mit 4% Mg sieht wie wahre Bronze, der sie auch im physikalischen Verhalten gleicht, aus, die mit 11% Mg gleicht in Farbe, Schmp., Oxydierbarkeit und Löslichkeit einem Messing mit hohem Zn-Gehalt. WARREN. Die nach 1) erhaltenen Legierungen sind rötlichgelb oder gelblich oder goldfarben, je nach dem Gehalt an Mg, haben glatten glasähnlichen Bruch; D. bei 15% Mg 5.95. PARKINSON. Nur die stark kupferhaltigen Legierungen, die freies Cu enthalten, sind rötlich. SAHMEN. — Die Legierung mit 11% (15%, PARKINSON) Mg ist so spröde, daß sie sich leicht pulvern läßt, die Sprödigkeit vermindert sich, wenn der Gehalt an Mg abnimmt. WARREN. Schon 1% Mg macht das Cu spröde. PARKINSON. Die Legierungen mit 0% bis 4% Mg können ausgehämmert werden. GUILLET (*Rev. Mét.* 4, (1907) 622). Vgl. a. S. 678. Die Legierung mit 90% Mg ist noch schmiedbar, die Legierungen mit geringerem Gehalt an Mg sind spröde und werden bis 30% Mg immer brüchiger; bei Ggw. von weniger Mg nimmt die Brüchigkeit ab. Die Legierung mit 10% Mg hat körnigen Bruch. BOUDOUARD. — Der Schmp. liegt bei 100% bis 25% Mg unter

dem des Mg; die Kurve hat 3 Maxima (550°, 585°, 915°) und 4 Minima (475°, 540°, 575°, 890°); im einzelnen:

% Mg	100	90	80	70	60	50	45	40	30	27.8	25	20	10	0
t°	635	610	560	475	530	550	550	545	540	585	575	915	890	1085

Boudouard. Das Erstarrungsdiagramm gibt drei Eutektika und zwei Distetika ($CuMg_2$ und Cu_2Mg). Die Eutektika haben 16.0, 41.5 und 78.0 Atom-% Cu und die eutektischen Temperaturen 480°, 555°, 725°. Urasoff. Bei langsamer Abkühlung hat man von 0% bis 4% Mg reine Lsg. α, von 4% bis 10% Mg α + Eutektikum, bei 10% Mg eutektische Lsg. von Cu_2Mg in α, von 10% bis 16% Mg Eutektikum + Cu_2Mg, bei 16% Mg: Cu_2Mg; die letztere (fünfte) Zone ist die der Brüchigkeit; sie gibt beim Aetzen mit $FeCl_3$ in HCl-Lsg. einen einzigen Bestandteil in weiß. Guillet. Das Erstarrungsdiagramm gibt zwei sehr flache Maxima (bei 797° und 570°, 33.3 und 66.7 At.-% Mg) und drei Eutektika: B bei 21.5 At.-% Mg und 730° (Cu + Cu_2Mg), D bei 56 At.-% Mg und 555° (Cu_2Mg + $CuMg_2$), F bei 85 At.-% Mg und 485° ($CuMg_2$ + Mg), wovon Punkt D schwer mit Sicherheit zu bestimmen ist. Sahmen. — Drähte aus Kupfermagnesium haben bei großer mechanischer Festigkeit geringen elektrischen Widerstand. Mouchel (*Iron* 39, (1892) 33). — Die nach 1) dargestellten Legierungen werden an der Luft langsam trübe. Parkinson. Beim Verblasen einer 49.84% Mg enthaltenden Legierung mit N werden 43% des N an Mg gebunden. Beck (*Metall.* 5, (1908) 505). — Eine Legierung mit 10% Mg ist vollkommen l. in sehr stark verd. HNO_3. Boudouard. — Die Legierungen, namentlich die mit 10% Mg, dienen zur Desoxydation von Cu und seinen Legierungen. Legierungen mit 10% Mg und mehr greifen beim Schmelzen Porzellan stark an. Sahmen.

b) *Bestimmte Verbindungen.* — Ueber die Eigenschaften vgl. a. unter a). — α) Cu_2Mg. — Man behandelt die erstarrte Schmelze von 80 T. Cu und 20 T. Mg mit HCl, 1:1000. Gef. in einem nicht angegriffenen Stück 80.3% Cu, in dem nach mehrere Wochen langer Berührung bleibenden kristallinischen Puvler 82.1 bzw. 82.3% Cu (ber. 83.8). Boudouard. — Weiß wie Mg, sehr spröde. Schmp. 797°. Sahmen. Erstarrungspunkt 1084°. Urasoff.

β) CuMg. — Existiert nicht als Verb. Sahmen. — Man behandelt eine Legierung mit 30% Mg mit k. HCl 1:1000. Gef. nach mehreren Wochen 71.6, nach mehr als einem Monat 73.8% Cu (ber. 72.2). Boudouard.

γ) $CuMg_2$. — Man behandelt eine aus 50 T. Cu und 50 T. Mg erhaltene Legierung mit k. HCl, 5:1000. Boudouard. — Weiß wie Mg, sehr spröde. Schmp. 570°. Sahmen. Erstarrungspunkt 799°. Urasoff.

			Boudouard.	
Cu	56.5	56.1	56.8	56.1
Mg	43.5	43.9	43.3	44.0
$CuMg_2$	100.0	100.0	100.1	100.1

c) *Kupfer-Magnesium-Paar.* — Das durch kurzes Eintauchen von Mg-Pulver in 1%ige $CuSO_4$-Lsg. erhaltene Paar reduziert Nitrile sehr gut. Brunner u. Rapin (*Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.* **46**, 455; *C.-B.* **1908**, II, 676). Vgl. a. S. 760.

B. *Magnesiumcuprisulfid.* — Man erhitzt $MgSO_4$ mit $CuSO_4$ im Kohlentiegel auf Weißglut. Der Schmelze ist MgO beigemengt. Berthier.

C. *Magnesiumcuprisulfat.* a) *Allgemeines.* — Doppelsalze in konstanten Verhältnissen sind schwierig zu erhalten; ihre Zus. wechselt nach der Menge $MgSO_4$, die man verwendet. Aston u. Pickering (*J. Chem. Soc.* 49, (1886) 123). — $MgSO_4$ ist ll. in gesättigtem wss. $CuSO_4$; der ungelöste Teil verwandelt sich allmählich in das Doppelsalz. Karsten. — Bei vorherrschendem $MgSO_4$ erhält man Kristalle mit 7 Mol. H_2O in der Form des $FeSO_4,7H_2O$; bei vorherrschendem $CuSO_4$ Kristalle mit 5 Mol. H_2O in der Form des $CuSO_4,5H_2O$. Mitscherlich. — Aus einer Lsg. gleicher Mol. $CuSO_4$ und $MgSO_4$ scheiden sich von Anfang an dunkelblaue trikline Kristalle mit 5 Mol. H_2O und hellblaue monokline mit 7 Mol. H_2O ab; in den ersteren sind mindestens 7 Mol. $CuSO_4$ auf 1 Mol. $MgSO_4$, in den letzteren gleiche Moleküle oder $MgSO_4$ im Ueberschuß. Rammelsberg (*Pogg.*

91, 321; *J. B.* **1854**, 12). — Bei 0 bis 4.25% $CuSO_4,7H_2O$ entstehen fast farblose rhombische Säulen der Mischkristalle, dem $MgSO_4,7H_2O$ sehr ähnlich; bei 34.06% bis 46.13% $CuSO_4,7H_2O$ monokline blaßblaue Misch-Pseudorhomboeder, bei 95.43% bis 100% $CuSO_4,5H_2O$ trikline dunkelblaue Mischkristalle, dem $CuSO_4,5H_2O$ sehr ähnlich. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 574). Die Verhältnisse liegen ähnlich wie bei den Mischkristallen von $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ (s. dort), nur sind die Kristalle kleiner und schlechter ausgebildet. Die monoklinen konnten nicht gut rein erhalten werden; sie verwitterten bald nach den Absaugen der Mutterlauge zusehends. HOLLMANN (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 208). — Die bei 18° kristallisierenden Lsgg. liefern drei isomorphe Mischungen mit 0 bis 30.2, 49.3 bis 74.4 und 89.3 bis 100 Mol.-% $MgSO_4$; die erstere Mischung kristallisiert mit 5, die übrigen mit 7 Mol. H_2O. HÖRCHER (*Ungar. Naturwiss. Ver.* 28. April 1908; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) 498). — Vgl. a. FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1144; **75**, (1872) 330; **77**, (1873) 577; *J. B.* **1872**, 74). — Die Lsg. enthält einen Teil des Cu als komplexes Anion. A. SIEMENS (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 263). — In gemischten Lsgg. von $MgSO_4$ und $CuSO_4$ ändern sich bei nicht zu starker Konzentration die Ueberführungszahlen im allgemeinen nicht. HOPFGARTNER (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 126; *Z. Elektrochem.* **4**, (1898) 445).

b) $MgSO_4,CuSO_4$. α) *Mit* $2^1/_2$ (?) *Mol.* H_2O. — Wird wie $2FeSO_4,CuSO_4,3H_2O$ dargestellt. — Weißer homogener Nd. (Gef. 7.40% Mg, 19.65 Cu, 60.07 SO_4. $Mg:Cu:SO_4:H_2O = 30:31:62:71$.) SCOTT (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 567).

β) *Mit* 14 *Mol.* H_2O. — Natürlich als *Cupromagnesit*. Entstand bei dem Ausbruch des Vesuvs 1872 in grünen Krusten. SCACCHI (*Spettatore di Vesuvio e dei Campi Flegri* **1887**); J. ROTH (*Z. d. geol. Ges.* **24**, (1872) 506). — Schön himmelblaue Tafeln und Säulen von der Form des $FeSO_4,7H_2O$. Gef. 7.65% MgO, 14.90 CuO, 33.11 SO_3, 47.35 H_2O (ber. 7.53, 14.96, 30.10, 47.41). VOHL (*Ann.* **94**, 57; *C.-B.* **1855**, 308). — Gef. 36% SO_4, 47.3 H_2O (ber. 36.12 u. 47.41). D. 1.813. SCHIFF (*Ann.* **107**, 64; *J. B.* **1858**, 8).

c) $2MgSO_4,CuSO_4,21H_2O$. — Man versetzt eine gesättigte $CuSO_4$-Lsg. mit so viel $MgSO_4$ wie sie aufzunehmen vermag und läßt freiwillig verdunsten. Große Kristalle, mit dem Salz $2CoSO_4,CuSO_4,21H_2O$ isomorph. Letzteres Salz wächst in der Lösung fort. Gef. 10.40% MgO, 30.92 SO_3 (ber. 10.29 u. 30.87). Von HAUER (*Pogg.* **125**, 638; *J. B.* **1865**, 272).

d) $7MgSO_4,CuSO_4,56H_2O$. — Gef. 38.3% SO_4, 49.9 H_2O (ber. 38.25 u. 49.71). D. 1.713. SCHIFF. Kann nicht existieren. RETGERS.

D. *Ammoniummagnesiumcuprisulfat.* — Das Verhältnis der Einzelsalze wechselt ständig. ASTON u. PICKERING. — $2(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,CuSO_4,12H_2O$. — Blaßblaue Kristalle von der Form des $(NH_4)_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$. BETTE (*Ann.* **14**, (1835) 284). Schön lichtblaue schiefrhombische Säulen und Tafeln. VOHL. Gef. 13.29% $(NH_4)_2O$, 4.54 MgO, 10.78 CuO, 40.96 SO_3, 30.25 H_2O, BETTE; 13.68 $(NH_4)_2O$, 5.35 MgO, 10.43 CuO, 42.14 SO_3, 28.41 H_2O. (ber. 13.69, 5.27, 10.47, 42.13, 28.43). VOHL.

E. *Magnesiumsulfat-Cupriselenat.* $3MgSO_4,CuSeO_4,28H_2O$. — Aus $MgSO_4$ und einem Drittel oder weniger $CuSeO_4$. Blaßblaue Kristalle von der einfachsten Form des $FeSO_4,7H_2O$. Gef. 12.26% MgO, 7.46 CuO, 21.88 SO_3, 10.85 SeO_3 (ber. 11.21, 7.42, 22.43, 11.83). WOHLWILL (*Isomorphe Misch. d. selens. Salze, Göttingen* **1860**, 44).

F. *Magnesiumcuprocyanid.* $Mg(CN)_2,2CuCN,11H_2O$. — Andere Verbb. wurden nicht erhalten. — Man rührt 6.3 g $MgCO_3$ und 15 g CuCN mit W. zu einem dünnen Brei an, versetzt unter Eiskühlung mit wss. HCN und verdunstet die purpurrote Lsg. in der Luftleere. — Farblose (durch anhängende Reste Mutterlauge schwach rosa gefärbte) klare kleine monokline Nadeln. Auslöschung gegen das Klinopinakoid 25%. Schmilzt beim Erhitzen im Kristallwasser zu einer bei Gewichtskonstanz porzellanartigen spröden, meist rötlichen M. Durch W. zersetzt. VON DER FORST (*Beitr. z. Kenntn. der Doppelcyanide des Cu u. Hg, Dissert., Würzburg* **1904**, 61); GROSSMANN u. VON DER FORST (*Z. anorg. Chem.* **43**, (1905) 103).

	Berechnet.	VON DER FORST. Gefunden.		
Mg	5.37	5.58	5.61	5.90
Cu	28.04	28.32	28.43	27.84
H_2O	43.64	44.04	44.11	

Der a. a. O. angegebene Gehalt an CN wurde aus der Differenz berechnet. P.

G. *Kaliummagnesiumcuprisulfat.* — Das Verhältnis der Einzelsalze wechselt ständig. ASTON u. PICKERING. — $2K_2SO_4,MgSO_4,CuSO_4,6H_2O$. — Wie das Ammoniumsalz. Gef. 22.31 % K_2O, 4.82 MgO, 9.38 CuO, 37.92 SO_3, 25.56 H_2O (ber. 22.29, 4.74, 9.43, 37.93, 25.61). VOHL.

H. *Ammoniumkaliummagnesiumcuprisulfat.* a) $(NH_4)_2SO_4,K_2SO_4,MgSO_4,CuSO_4,12H_2O$.— Gef. 48.1 % SO_4, 43.5 Glühverlust (ber. 47.91 u. 45.41). D. 1.951. SCHIFF.

b) $2(NH_4)_2SO_4,K_2SO_4,2MgSO_4,CuSO_4,18H_2O$. — Gef. 50.2 % SO_4, 51.9 Glühverlust (ber. 49.59 u. 53.38). D. 1.910. SCHIFF.

Kupfer und Beryllium.

A. *Kupferberyllium.* — Man schmilzt ein inniges (am besten durch Glühen des Nitratgemisches erhaltenes) Gemenge von BeO und CuO im elektrischen Tiegelofen 5 Min. mit 900 A. und 45 V. Aus den mit 25 g BeO, 50 bzw. 190 g CuO und 10 bzw. 25 g C erhaltenen Massen, die sehr ähnlich sind und rosenroten Bruch haben, läßt sich durch Umschmelzen im Perrotofen eine 5% (gef. 4.95 %) Be enthaltende Legierung gewinnen. An Be ärmere entstehen bei erneutem Schmelzen mit Cu. LEBEAU (*Compt. rend.* **125**, (1897) 1173). — 2. Man erhitzt durch den elektrischen Strom zur Weißglut ein Gemenge von Verbb. des Be mit $CaFl_2$ (event. auch NaCl oder $CaCl_2$) bei Ggw. von Cu oder reduzierbaren Verbb. des Cu und elektrolysiert. LIEBMANN (*D. R.-P.* 104632 (1898)). — 0.5 % Be ändern das Aussehen des Cu sehr und verleihen ihm einen guten Klang. Die Legierung mit 1.32 % ist goldgelb, hellklingend, leicht feilbar und schmiedbar. Die mit 5 % Be ist gelb, leicht zu feilen und zu polieren, kalt und warm hämmerbar, an der Luft nicht oxydabel, läuft durch H_2S an und ist sll. in HNO_3. Die Legierungen mit etwa 10 % Be sind blaßgelb, fast weiß. LEBEAU.

B. *Berylliumcuprisulfat.* — Kann nicht erhalten werden. MARIGNAC (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 45). $CuSO_4$ bildet mit $BeSO_4$ keine isomorphen Mischungen. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **20**, (1896) 481).

a) $BeCu_9(SO_4)_{10},50H_2O$. — Wie b), aber mit Cuprisalz im Ueberschuß. — Trikline gut ausgebildete Kristalle. KLATZO (*Ueber die Konstitution der Beryllerde. Dorpat* 1868, 61; *J. B.* 1868, 205).

b) $Be_4Cu(SO_4)_5,20H_2O$. — Aus saurer Lsg. mit überschüssigem Berylliumsalz erhält man tetragonale gut ausgebildete Kristalle, mit $BeSO_4,4H_2O$ (II, 2, 530) isomorph. KLATZO.

a)	Berechnet von JÖRGENSEN.		KLATZO.
BeO	25.4	1.04	1.07
9CuO	715.5	29.31	28.97
$10SO_3$	800	32.78	32.85
$50H_2O$	900	36.87	
$BeSO_4,9CuSO_4,50H_2O$	2440.9	100.00	

b)	Berechnet von JÖRGENSEN.		KLATZO.
4BeO	100.8	10.72	10.71
CuO	9.5	8.45	8.44
$5SO_3$	400	42.54	42.54
$20H_2O$	360	38.29	
$4BeSO_4,CuSO_4,20H_2O$	940.3	100.00	

Kupfer und Aluminium.

A. *Kupferaluminium.* a) *Allgemeines.* — Al verbindet sich mit Cu unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. DEBRAY (*Compt. rend.* **43**, 925; *J. B.* **1856**, 343), MORIN u. MOREAU (*Gén. industr. Dez.* **1863**, 291; *J. B.* **1864**, 756), ROBERTS-AUSTEN (*Proc. Roy. Soc.* **49**, (1891) 347). Bei Herst. der Legierung mit 10 % Al steigt die Temp. um 134°, TOMLINSON (*Rev. Mét.* 5, (1908) 440); um 40°, CARPENTER (*Rev. Mét.* 5, (1908) 443). Vgl. a. unter γ) und b). — Die technisch verwendete *Aluminiumbronze*, die zuerst von PERCY im kleinen und der COWLES Co. im großen dargestellt wurde, enthält bis 10 % Al; Legierungen mit 94 % bis 97 % Al werden

statt des reinen Al benutzt. — Die häufig kurzweg Aluminiumbronze genannte *Aluminiumbronzefarbe* ist reines Al.

α) *Darstellung.* — 1. Al wird zu Cu, das im Tiegel geschmolzen ist, gefügt. Zuerst findet ziemlich starke Abkühlung, dann, im Augenblicke der Vereinigung, Erhitzung statt. MORIN (*Gén. industr.* 1864, 167). Das Cu muß eisenfrei sein; Umschmelzen der Bronze beseitigt die Sprödigkeit. STRANGE (*Phil. Mag.* [4] 24, (1862) 508), MORIN u. MOREAU. Das Umschmelzen zu diesem Zweck ist nur bei Ggw. von Si notwendig; immerhin ist es ratsam. Es erfolgt, wie die Darst., ohne Schmelzmittel unter einer Kohlendecke. Man bringt in einen Tiegel 25% des Cu, hierauf das Al, dann den Rest des Cu, zuoberst das Kohlenklein, drückt zusammen und erhitzt bis zu beginnender Weißglut. Legierungen mit mehr als 5% Al werden auf Kohle in der Gebläseflamme nur teigig (durch Beimengung von Al_2O_3), auch bei Ggw. von reichlichen Mengen Borax (wodurch fast unschmelzbares Aluminiumborat entsteht). H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig* 1894, 107). Das Umschmelzen ist nur bei größeren Mengen notwendig; bei Legierungen, die reich an Al sind, muß die Gießtemperatur beachtet werden. Sie werden am besten aus Al und der 50%igen Legierung, deren Schmpp. nur um 80° auseinanderliegen, bei 700° hergestellt. H. C. H. CARPENTER u. C. A. EDWARDS (*Rev. Mét.* 5, (1908) 425). Schmilzt man Al-haltiges Gußeisen mit Cu und läßt nach kräftigem Rühren erkalten, so sammelt sich Aluminiumbronze am Boden. EVRARD (*Ann. gén. civil* 1867, 189; *J. B.* 1867, 896). Durch einfaches Zusammenschmelzen der Bestandteile läßt sich Aluminiumbronze nicht erhalten. CHEM. FABRIK SCHERING (*Eisen u. Metall* 1895, 114; *Dingl.* 270, (1888) 212). Schmilzt man Cu und Al mit dem Gebläse in CO_2, so wird, namentlich bei 40% bis 75% Cu, die Schmelze infolge B. von Al_2O_3-Häuten nicht homogen. Zur Darst. der Legierungen schmilzt man deshalb die Legierung mit 65% Cu mit Cu in N oder mit Cu oder Al in H zusammen. GWYER (*Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 114). Man schlägt auf Al elektrolytisch Cu nieder und erhitzt. So wird ein Ueberzug von Bronze auf Al erhalten. BAILLE (*Franz. P.* 324981; *El. Engng.* 2, (1907) 676). — 2. CuO im Gemenge mit Al wird mit einer Zündmasse aus 80% BaO_2 und 20% Al versehen, die mit einem Streichholz entzündet wird. Die Entflammungsgrenze hat ein Gemisch, das theoretisch zu $CuAl_4$ führt. Wendet man Mengen, die zu Cu führen müßten, an, so wird ein König mit 95.5% Cu erhalten, den verd. HCl nicht angreift; Mengen, die den Endprodukten Cu bis Cu_5Al entsprechen, geben goldfarbene Prodd. aus Cu + Cu_3Al, die durch verd. HCl nicht angegriffen werden. Es treten durch B. von Cu große Verluste ein. Bei mehr als 500 g Masse sind Explosionen zu befürchten. GUILLET (*Thèse; Compt. rend.* 133, (1901) 684; *Bull. soc. d'encourag.* 101, (1902), II, 222, 236). — 3. Al wird mit Cu_2Si erhitzt. LEBEAU (*Ber. 5. intern. Kongr. angew. Chem.* 1903, *Berlin* 4, (1904) 477). — 4. Al_2O_3, C und Cu werden zu Elektroden geformt, zwischen denen man den elektrischen Lichtbogen übergehen läßt. GÉRARD-LESCUYER (*D. R.-P.* 48040 (1889)). Das Gemenge dient als Widerstand für den Durchgang des Stromes. E. H. u. A. H. COWLES u. MABERY (*Am. J. sci (Sill.)* [3] 30, (1885) 310); COWLES (*D. R.-P.* 35579 (1885); 36601 (1886); 36602 (1886), 41914 (1887)). Vgl. u. a. auch W. P. THOMPSON (*J. Soc. Chem. Ind.* 29. April 1886), MEHNER (*Verh. Ver. Gewerbfl.* 1886, 140; *Dingl.* 261, (1886) 174), HUNT (*Chem. N.* 53, (1886) 64), MABERY (*Am. Chem. J.* 9, (1887) 11), F. FISCHER (*Z. Ver. d. Ing.* 30, (1886) 769). Es tritt erst elektrothermische, dann elektrolytische Wrkg. ein. Al_2O_3 wird in Ggw. von Cu durch C nahe dem Schmp. des Quarzes nicht reduziert. HAMPE (*Chem. Ztg.* 12, (1888) 391). — 5. Man führt ein Gemenge von Al_2O_3 und C unter eine Anode aus geschmolzenem Cu ein und erhitzt durch den Lichtbogen weiter. GRABAU (*D. R.-P.* 44511 (1886)). — 6. Man elektrolysiert geschmolzenes Al_2O_3 mit Cu-Kathode. HÉROULT (*Engl. P.* 7426 (1887)); SCHWEIZ. METALLURGISCHE GESELLSCHAFT (*D. R.-P.* 47165 (1887)). — 7. Al_2O_3 im Gemenge mit CuO wird bei Knallgashitze durch schnell darüber geleiteten H reduziert. WARREN (*Chem. N.* 70, (1894) 102). — 8. Man leitet Dämpfe von $CuCl_2$ über ein rotglühendes Gemisch von Al_2O_3 und C, dann über Cu-Späne. FAURE (*D. R.-P.* 55096 (1889)). — 9. CaC_2 wird mit Al_2O_3 und $CuCl_2$ erhitzt. FRÖHLICH bei VON KÜGELGEN (*Z. Elektrochem.* 7, (1901) 564). — 10. Aus Natriumaluminat und Cu durch elektrische Erhitzung neben sich verflüchtigendem Natrium. COWLES (*Engl. P.* 9676 (1901)). — 11. Ein Gemisch aus 16 Mol. $AlCl_3$, 20 At. Cu und 10 Mol. CaO wird 1 Stde. lang heftig

erhitzt. Man erhält von $CaCl_2$ bedeckte Kugeln mit 91.53% Cu und 8.47% Al (ber. für Cu_5Al 92.05 und 7.95). Erhitzt man ohne Zusatz von CaO, so entsteht eine Legierung mit 87.18% Cu und 12.82% Al (für Cu_3Al berechnet 87.43 und 12.57). CALVERT u. JOHNSON (*Ann. Chim. Phys.* [3] **45**, 454; *J. B.* **1855**, 454). — 12. Man rührt $AlCl_3$ in geschmolzenes Cu ein. J. CLARK (*D. R.-P.* 40205 (1886)). — 13. Kryolith, Si und Cu werden in Kohlenwasserstoffen geglüht. GREEN (*D. R.-P.* 54133 (1889)). — 14. Eine dünne wasserklare Schmelze aus Kryolith und NaCl wird bei Hellrotglut zwischen Gaskohle und Kupferblech elektrolysiert. Das Cu nimmt bis 10% Al auf. O. SCHMIDT (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 458). Auch ein reines Kryolithbad gibt, wenn man den Schmp. wenig übersteigt, an einer Kathode aus Cu Aluminiumbronze, die abtropft. Bei Ggw. von NaCl wird der Schmp. erniedrigt, so daß weißes Kupferaluminium sich fest abscheidet. HAMPE (*Chem. Ztg.* **13**, (1889) 50)). Danach sind die früheren Angaben von HAMPE (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 391) zu berichtigen. — 15. Man elektrolysiert in einem breiten flachen Gefäße zwischen Kohlenstücken, die dessen Wandungen bedecken, und einer kathodischen Bodenscheibe aus C oder Cu ein geschmolzenes Gemisch von KCl und NaCl unter zeitweisem und abwechselndem Einstreuen von Kryolith und CuCl oder CuO oder unter Verwendung einer Hilfsanode aus Kupfer. J. WALTER (*Z. Elektrochem.* **3**, (1897) 388). — 16. Al_2S_3 wird mit Messing geschmolzen. PETIT-DEVAUCELLE (*D. R.-P.* 54132 (1889)). — 17. Man mengt die Lsg. von Al_2O_3 in einer organischen Säure, die mit Stärkemehl oder Gummi gekocht ist, nach dem Neutralisieren durch Erdalkali mit einer $CuSO_4$-Lsg., die mit Wein- oder Citronensäure versetzt und dann neutralisiert ist, und elektrolysiert mit Cu-Anode. RIETZ u. HEROLD (*D. R.-P.* 58136 (1890)). Man kocht die Lsg. von $CuCl_2$ in HCl mit $Al(OH)_3$, fügt wss. NaOH, KCN und K_2CO_3 zu und elektrolysiert bei 83°. BURGHARDT u. TWINNING (*Industries* **3**, (1887) 302; *Chem. Ztg.* **11**, (1887) Rep. 228).

β) *Konstitution.* — Unter den Legierungen ist nur eine bestimmte Verb. $CuAl_2$. CURRY (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 427). Die Existenz von Cu_3Al ist (zweifelhaft, GUILLET, zu bestreiten, CURRY) sicher, die von $CuAl_2$ nicht, da diese Legierung einen 30% Cu (in Aequivalenten) entsprechenden maximalen Schmp. hat, der von dem der Verb. mit 30% Cu zukommenden abweicht, und die Ausdehnungskurve zwischen 30% und 33% durch sehr steilen Abfall auf eine feste Lsg. deutet. CAMPBELL (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1290; *J. Franklin Inst.* **158**, (1904) 161). Die Existenz der Verb. CuAl wird durch den Verlauf der Kurve der EMKK in Kalk bestätigt. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 528; *C.-B.* **1907**, II, 2026; *Rev. Mét.* **4**, (1907) 932). Man hat die Verbb. Cu_3Al, CuAl und $CuAl_2$. LE CHATELIER (*Bull. soc. d'encourag.* **94**, (1895) 569; *Compt. rend.* **120**, (1895) 835, 1050; *Contrib. à l'étude des alliages* **1901**, 63, 1141); GUILLET (*Bull. soc. d'encourag.* **101**, (1902), II, 236; *Rev. Mét.* **2**, (1905) 567; *Compt. rend.* **141**, (1905) 465); GWYER (*Z. anorg. Chem.* **57**, (1908) 114). Vgl. a. GAUTIER (*Bull. soc. d'encourag.* **95** oder [5] **1**, (1896) 1300). Die größere Bildungswärme (siehe unter a, γ) und b)) spricht mehr für die Existenz der Verb. Cu_2Al als für die von Cu_3Al. LOUGUININE u. SCHUKAREFF (*Arch. phys. nat.* [4] **15**, (1903) 66; *J. Chim. Phys.* **1**, (1903) 9). Zwischen Cu_3Al und $CuAl_2$ weist der steile Abfall der Kurve der Ausdehnung durch die Wärme auf das Vorhandensein einer festen Lsg. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1445). Zwei Maxima der Schmelzpunktkurve entsprechen den Verbb. Cu_3Al und Cu_2Al_5. Bei 0% bis 48.4% Cu bestehen die Legierungen aus Al und Cu_2Al_5, bei 48.4% bis 87.6% Cu aus den Verbb. Cu_2Al_5 und Cu_3Al, bei 87.6% bis 100% Cu aus Cu_3Al und Kupfer. CAMPBELL u. MATHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **24**, (1902) 264). Vgl. a. MATHEWS (*J. Franklin Inst.* **153**, (1902) 123). In den Legierungen mit 54 bis 78% Cu finden sich Kristalliten, die CuAl, Cu_3Al_2 oder Cu_2Al sind. CAMPBELL. Die Abkühlungskurve ergibt die Existenz der Verbb. Cu_4Al, Cu_3Al und $CuAl_2$. CARPENTER u. EDWARDS (*Eigth Rep. of the Alloys Research Comm., nebst Appendix; Proc. Inst. Mechan. Eng.* **1907**, 57; *Rev. Mét.* **5**, (1908) 425). Cu_3Al ist wohl definiert; das Sinken des Schmp. bei 7.5% Al deutet auf eine Verb. von Cu_3Al mit Cu zu Cu_5Al. Der Schmp. der Legierung mit 22% Al

(994°) ist 250° niedriger als derjenige der Legierung mit 20 % Al, so daß die Verb. Cu_3Al_2 scharf gekennzeichnet ist. Ein anderer steiler Abfall im Schmp. bei 37.5 % Al weist auf die Verb. Cu_2Al_3 (Schmp. 545°, nur 80° unter dem des Al). Durch Vereinigung von Cu_3Al_2 mit Al entstehen vielleicht die Verbb. $CuAl_5$ (68 % Al) und $CuAl_{10}$ (81 % Al). J. W. RICHARDS (*Aluminium*, 3. Aufl., *Philadelphia* 1896, 535). Für die Existenz von Cu_3Al_2 und Cu_2Al_3 spricht nichts. CAMPBELL. Es wurde Cu_4Al_9 dargestellt [Verb.? P.]. BRUNCK (*Ber.* **34**, (1901) 2733). Wegen ihrer grünlichen Färbung und ihrer auffallenden Zugfestigkeit ist die Legierung mit 7 % Al als Verb. Cu_6Al angesprochen worden, die mit 10 % Al wegen des Fehlens der Saigerung und wegen der gleichförmigen Bruchstücke als Verb. Cu_4Al; die letzteren beiden Eigenschaften erklären sich aus dem Gefüge. Zunahme von Härte und Sprödigkeit und Zurückgehen der Kristallisation mit steigendem Gehalt an Al ergeben bei Cu_2Al (17.6 % Al) einen Wendepunkt in der Reihe der Legierungen. BEHRENS. — Legierungen mit 6.7 oder 8 % Al lassen freies Al erkennen. MORIN u. MOREAU. — Außer der Verb. $CuAl_2$ mit 53.7 % Cu und dem Erstarrungspunkt 585° weist das System 6 feste Lsgg. auf mit folgenden Grenztemperaturen und -Konzentrationen.

Phase	% Cu bei 1000°	700°	500°
α	100 bis 92	100 bis 91	100 bis 91
β	90 bis 85	88.5 bis 87	unbeständig
γ	84 bis 83	84 bis 80	84 bis 79
δ	geschmolzen	87 bis 85	unbeständig
ε	geschmolzen	geschmolzen	73.5 bis 76
η	geschmolzen	geschmolzen	0 bis 11

Bei den Tempp., unter denen die β- und δ-Phasen unbeständig sind, treten unter dem Festen zwei Wärmeänderungen auf. CURRY. Die Schmelzpunktskurve gibt zwei Maxima bei 88 % und 50 % Cu und drei Minima bei 90.5 %, 54.5 % und 33 % Cu. Das Maximum bei 50 % Cu entspricht der Verb. $CuAl_2$, die 54 % verlangt; die Verschiebung erklärt sich durch B. von Mischkristallen; sonst verlaufen die Kurven der Schmpp. und Ausdehnungen normal. Die mikrographische Unters. ergibt außer den Kristallen von $CuAl_2$ und den gelben Kristalliten von Cu_3Al zwei Zwischenverbindungen, deren Formel nicht festgestellt werden konnte. LE CHATELIER (*a. a. O.*; *Compt. rend.* **128**, (1899) 1444). — Die Legierungen mit 0 % bis 8 % oder mit mehr als 15 % Al haben keinen Umwandlungspunkt, die mit 8 % bis 14 % Al mindestens einen. Die Umwandlungspunkte treten besser beim Abkühlen als beim Erhitzen auf. Der erste liegt gegen 490° und sinkt mit wachsendem Gehalt an Al bis gegen 390°; der zweite, der außer für die Legierung mit 89.5 % Cu viel weniger ausgesprochen ist, liegt konstant gegen 750°. Die mikrographische Prüfung ergibt 7 Gefügeteile α, β, γ, δ, ε, η, H: Die Legierungen mit 0 % bis 8 % Al sind feste Lsgg. (α), die beim Angriff durch die Lsg. von $FeCl_3$ in HCl oder durch ammoniakalisches $CuCl_2$ große gelbe Polyeder geben (sonst für Cu_3Al gehalten). Mit wachsendem Gehalt an Al erscheinen bei Aetzung mit $FeCl_3$ oder $CuCl_2$ schwarze aus ganz kleinen Nadeln bestehende Massen (β), welche die Kristalliten von α umgeben und entweder die Verb. Cu_3Al oder eine feste Lsg. sind. Die Legierungen mit 8.6 % bis 11.8 % Al geben bei schneller (bei langsamer α und β) Abkühlung auf eine über dem zweiten Umwandlungspunkte (750°) liegende Temp. den Bestandteil γ, der bei langsam abgekühlten Verbb. nie auftritt. Er zeigt, namentlich beim Abschrecken auf 900°, lange weiße Nadeln und ist jedenfalls eine feste Lsg. Steigt der Gehalt an Al über 11.8 %, so tritt neben β die feste Lsg. δ auf, die zunächst durch $FeCl_3$ rötlichgold- bis hellgoldfarben, von 15.5 % Al an homogen wird und bis 30 % Al andauert. In reicheren Legierungen erscheinen bei Angriff durch KOH als Bestandteil ε von der wahrscheinlichen Zus. CuAl große Kristallite mit abgerundeten Rändern auf schwarzem Grunde (η), die bei 40 % Al in große Nadeln übergehen, und bei Gehalten an Al bis 46 % einer festen Lsg. von der annähernden Zus. $CuAl_2$ weichen. Bei 47 % Al treten Kristalle (η) von $CuAl_2$, umgeben von einem Eutektikum, auf. Letzteres nimmt mit wachsendem Gehalte an Al zu, bis es bei 66 % Al die ganze M. erfüllt. Verd. HCl läßt die Kon-

stitution deutlich hervortreten; KOH greift beide Bestandteile an. Bei noch mehr Al wird das Eutektikum von einem Bestandteil (H) umgeben, der Al oder eine Lsg. mit sehr niedrigem Gehalt an Cu ist und durch KOH und Säuren viel schneller als η angegriffen wird. GUILLET. — Die Kurve des Beginns der Kristallisation setzt sich aus fünf Zweigen zusammen: Zunächst scheiden sich Mischkristalle von Cu und Al aus (α). Beim Wendepunkte 1038° (B; 88.5 % Cu) wird die Schmelze bei konstanter Temp. fest; zwischen α und B besteht die Legierung aus dem von dem homogenen Mischkristall B umgebenen Mischkristall α. Das Maximum C (1050°; 87.6 % Cu) entspricht der Verb. Cu_3Al, die von B bis C Mischkristalle mit Cu, von C bis D mit CuAl bildet. CuAl entsteht bei 625° (56 % Cu) im Haltepunkte D, durch Rk. der Schmelze D auf den gesättigten Mischkristall d, der etwa 71 % Cu enthält (daneben muß ein sehr enges Gebiet des Komplexes: d + CuAl existieren, PORTEVIN (*Rev. Mét.* 5, (1908) 280)). Beim zweiten Haltepunkt E (590°, 45 % Cu) entsteht $CuAl_2$ (mit 54 % Cu) durch Rk. von CuAl auf die Schmelze E. Von hier fällt die Kurve fast geradlinig bis zum eutektischen Punkte F (544°, 32.5 % Cu). Dort scheidet sich $CuAl_2$ als primärer Konstituent aus, umgeben von dem gesättigten Mischkristall g mit 4 % Cu. Von F steigt die Kurve bis zum Schmp. des reinen Al; aus den Schmelzen kristallisieren an Al reiche Mischkristalle. GWYER. — Die Erstarrungskurve hat zwei Maxima bei 48 % und 87.6 % Cu (Cu_2Al_5 und Cu_3Al) und zwei Minima bei 34.56 % und 93 % Cu. Alle Legierungen mit 10 % bis 48 % Cu enthalten das wohl definierte Eutektikum mit 34.56 % Cu, da sie bei dem Schmp. 535° Wärmeentwicklung geben. Diese findet auch statt für die Legierungen mit 0 % bis 10 % Cu bei 535°, mit 55 % bis 67 % Cu bei 580°, mit 60 % bis 68 % Cu bei 640°, mit 73 % bis 85 % Cu bei 880°. Bei 56 % Cu wird ein Abfallen des Schmp. und eine Unregelmäßigkeit in der D. beobachtet. Die 93 % Cu enthaltende Legierung wird bei viel niedrigerer Temp. als Cu_3Al fest (ca. 1030°). CAMPBELL u. MATTHEWS. — Ein eutektischer Punkt liegt bei etwa 32 % Cu (535°). In diesem trifft sich der Zweig der Erstarrungskurve, in dem vom reinem Al aus der Erstarrungspunkt für jeden Zusatz von 1 % Cu um 3.75° fällt, mit demjenigen, in dem von der Legierung mit 50 % Cu bei 580° aus der Erstarrungspunkt für die Abnahme um 1 % Cu um 2.5° sinkt. Von 0 % bis 32 % Cu sind Körner und Dendriten von Al in einer zunehmenden Grundmasse, von 32 % bis 54 % Cu Kristalle der Verb. $CuAl_2$ in abnehmender Grundmasse des Eutektischen. Die Dendriten und Kristalle enthalten immer etwa 2 % Cu oder Al in fester Lsg. Von 54 % bis 78 % Cu erscheint (mit abnehmender Grundmasse von $CuAl_2$) immer mehr ein neuer Gefügeteil (der immer eine feste Lsg. bildet, und von dem es unentschieden ist, ob er CuAl, Cu_3Al_2 oder Cu_2Al ist oder aus zwei isomorphen Verbb. besteht). Dann bleiben die Legierungen homogen bis 83 % Cu (von Cu_3Al_2 bis Cu_2Al), erstarren bis 90 % Cu als feste Lsgg. mit einem eutektischen Punkt bei 87 % Cu und geben über 90 % Cu feste mit Cu isomorphe Lsgg., deren Zus. im Maximum Cu_3Al entspricht. CAMPBELL. — Die Legierungen enthalten (abgesehen von den beim Abschrecken auftretenden) 6 Gefügeteile. Kühlt man sehr langsam ab, so erhält man von 0 % bis 9 % Al feste Lsgg. (α) von Al in Cu; sonst scheidet sich aus Legierungen mit 7.35 % bis 9.6 % Al bis herab zu 580° $Cu_4Al(\alpha')$, später auch β ab. Mit wachsendem Gehalt an Al bildet sich eine feste Lsg. von $Cu_4Al(\alpha')$ in Cu_3Al (β) — Cu_3Al wird beim Aetzen mit einer Lsg. von $FeCl_3$ in HCl dunkel —, bis bei 12 % Al Cu_3Al allein besteht. Bis 16 % Al liegen feste Lsgg. von β in einer festen Lsg. γ vor, die 16 % bis 27 % Al enthält, unter Wärmeentwicklung sich bildet und aus einem hellen Teil und aus einem dunklen, der bei niedriger Temp. verschwindet, besteht; zwischen 860° und 520° sind die beiden Teile im Gleichgewicht; die Legierungen sind thermisch reversibel. Bei 46 % Al scheidet sich die Verb. $CuAl_2$ (δ) ab, die mit γ die Legierungen von 27 % bis 46 % Cu zusammensetzt. Durch die Kristallisation von δ steigt der Gehalt an Al bis etwa 67 %, welche Legierung bei 540° erstarrt. Bei gewöhnlicher Temp. bestehen die Legierungen mit 46 % bis

67 % Al aus δ und einem Eutektikum. Schließlich (67 % bis 100 % Al) bilden sich feste Lsgg. von Cu in Al mit Eutektischen zwischen 67 % und 95 % Al. Carpenter u. Edwards; vgl. a. Guillet (*Rev. Mét.* 5, (1908) 421). — Die metallographische Untersuchung bestätigt die Ergebnisse des Abkühlungsdiagramms. Sie zeigt 5 Zonen: zuerst Körner und Dendriten von Al in einem Eutektikum, dann Kristalle von $CuAl_2$, während das Eutektikum bis zum Homogenwerden der M. abnimmt, hierauf Kristalle von wahrscheinlich CuAl in einer Grundmasse von $CuAl_2$, danach solche Kristalle in einem Eutektikum, später Kristalle von Cu_3Al in einem Eutektikum. Le Chatelier (*Metallographist* 4, (1901) 18). — Beleuchtet man einen Dünnschliff mit Röntgenstrahlen, so sieht man bei 5 % Cu lange gerade Kristalle aus Al in dem dunkleren gleichförmigen Eutektischen; bei etwas mehr als 14 % Cu kristallisieren farnkrautähnliche Gebilde aus Al und konzentriert sich das Eutektische in einem Punkt; bei 25 % Cu erscheinen einige undurchsichtige Nadeln von Cu oder Cu_3Al, während die farnkrautähnlichen Kristalle kleiner werden. Heycock u. Neville (*J. Chem. Soc.* 73, (1898) 720).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Ueber die einzelnen Arten der Aluminiumbronze vgl. a. Formenti (*Boll. Chim. Farm.* 44, 661; *C.-B.* 1905, II, 1740). — Die Legierungen mit 10 %, 15 % und 22 % Al sind nicht homogen. Die Oberfläche der roten Legierungen mit 1 % bis 2 % Al hat das Ansehen von kristallisiertem Cu, bei 3 % Al schöne würflige Kristallisation, bei 5 % Al weniger gute Kristalle, bei 7 % Al treppenförmig angeordnete mit unscharfen Ecken und Kanten, bei 10 % und 12 % Al kleine schwieriger zu erhaltende Kristalle, bei 15 % Al vereinzelt feine parallele Streifung, über 15 % Al ohne Andeutung von Kristallisation. Auf Schliffen zeigen sich u. Mk. Anfänge eines Netzwerks schon bei 0.5 % Al. Es ist vollständig bei 1 % Al, dickdrähtig bei 2.5 %, nach Aetzung durch NH_3 mit weißlichen Fäden. Diese sind bei 5 % Al messinggelb und dünner, zuweilen verästelt; das Gefüge zeigt Uebergänge zu gestrickter Ausbildung. Bei 7 % Al ist das Netzwerk weniger ausgeprägt und flacher; schwache Aetzmittel geben an Stelle der Netzfäden Ketten von kleinen spreuähnlichen Kristallgebilden. Die 10 %ige Legierung (Cu_4Al) gibt mit den meisten Aetzmitteln einen Mikrolithenfilz aus kurzen, geraden, scharf begrenzten Stäben mit dazwischen gestreuten linsenförmigen Plättchen; Zwischensubstanz mit höherem Gehalt an Al ist vielleicht vorhanden. Die Stäbchen werden bei der Legierung mit 12.5 % Al (Cu_3Al) lang und ergeben strahlig-faseriges Gefüge mit nur fleckenweise vorhandener Zwischensubstanz, die aus $CuSO_4$-Lsg. schnell Cu niederschlägt. Bei 15 % Al erscheint nach Aetzung mit starker HNO_3 ein dichter Mikrolithenfilz aus sehr feinen Nadeln. Die Legierung mit 18 % Al gibt beim Aetzen mit KOH kubische oder oktaedrische Kristalle mit höherem Gehalt an Al, die mit 22 % Al ein deutlich kristallinisches Gefüge, die mit 30 % Al ein Netzwerk mit der Härte 4.2 und Maschenräume mit der Härte 4.7. Löst man die 10 %ige Legierung in groben Feilspänen unter KCN bei mäßiger Rotglut in dem fünffachen Gewicht Pb und läßt langsam erkalten, so erhält man oben im Klumpen rote Würfel von hohem Schmp., unten gelbe und weiße Oktaeder. Die 15 %ige Legierung liefert gelbe und weiße Kristalle, die 22 %ige weiße vier- und sechsseitige Täfelchen. Behrens (*Das mkr. Gefüge*, 110).

Die *Farbe* des Cu verschwindet bei Zusatz von 3.5 % Al; die zuerst dunkelgoldfarbenen Legierungen werden dann bis 8 % Al hellgoldfarben, darauf rötlich in verschiedenen Nuancen bis 18 % Al, allmählich bleigrau und hellgrau, von 25 % Al ab silberweiß. Carpenter u. Edwards. Die Legierung mit 5 % Al hat Farbe und Glanz des Goldes, C. u. A. Tissier (*Compt. rend.* 43, 885; *J. B.* 1856, 342), Morin u. Moreau; des 18 karätigen, Cowles u. Mabery; die mit 7.5 % Al (entsprechend Cu_5Al) spielt dabei (nach dem Abbeizen mit starker HNO_3, Behrens) ins Grünliche, Morin u. Moreau, die mit 10 % Al hat helle Goldfarbe, C. u. A. Tissier. Legierungen mit weniger als 3 % Al haben kupferähnliche Farbe, mit 3 % bis 4 % Al rotgoldene, mit 5 % schöne goldgelbe, mit mehr Al immer heller gelbe, mit 15 % Al weiße mit rötlichem Stich. Regelsberger (*Z. angew. Chem.* 1891, 474). Bei 2.5 % Al (und Ggw. von etwas Si) ist die Farbe ähnlich der des Rotkupfers, bei 10 % Al der des 14 karätigen Goldes am ähnlichsten. Chemische Fabrik Schering. Bei 3 % Al rötlichgelb, 6 % goldgelb, 9 % hellgelb, 11.5 % ausgesprochen gelb, 15 % rötlichstrohgelb, 25 % bläulich nuanziert, 30 % bis 35 % bläulichgrau. Campbell. Bei 17.6 % Al braungelb, bei 39.2 % Al grau. Louguinine u. Schukareff. Goldfarbig bis 14 % Al, bei höherem Gehalte weiß, grau oder silberweiß, Guillet (*Rev. Mét.* 2, (1905) 583), von 16 % (15 %, Behrens) Al ab weiß, Curry. Die Aenderung der Farbe entspricht dem Verschwinden des Gefügeteils β. Guillet. — *Dichte* bei 3 % Al 8.691, 4 % 8.621, 5 % 8.369, 10 % 7.689. Bell

(*Muspratt* 1, 734). D.[20] bei 17.6 % Al 6.856. LOUGUININE u. SCHUKAREFF. Die D. nimmt bei den kupferreichen Legierungen von 0 % bis 13 % Al meist regelmäßig ab; sie beträgt für gewalzte Stäbe

bei	0.10	1.06	2.10	2.99	4.05	5.07	5.76	6.73	7.35	8.12	8.67	9.38	9.90	10.78	11.73	13.02 % Al
	8.92	8.78	8.62	8.47	8.31	8.18	8.07	7.95	7.85	7.78	7.69	7.61	7.56	7.45	7.35	7.23

Bei abgeschreckten Güssen ist sie etwa ebenso groß, bei Sandguß unregelmäßig, größer bei langsamer als bei schneller Abkühlung, mit plötzlichem Abfall von 11 % Al ab. Bei den an Al reichen Legierungen wächst die D. regelmäßig mit bis 8 % steigendem Gehalt an Cu; sie beträgt:

bei	0.00	0.86	1.90	2.77	3.76	4.97	6.15	6.91	8.08 % Cu
	2.71	2.73	2.75	2.77	2.79	2.81	2.83	2.85	2.88

CARPENTER u. EDWARDS. Vgl. a. J. W. RICHARDS (*a. a. O.*, 553). Die D. des Al steigt von 2.67 durch Zusatz von 2 % Cu auf 2.71, 4 % 2.77, 6 % 2.82, 8 % 2.86. SCHLEIFFARTH (*Chem. Ztg.* 14, (1890) 1409). Bronze mit 10 % und 5 % Al wird in ihrer D. weder durch mechanische Bearbeitung, noch durch Abschrecken oder Anlassen verändert. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [4] 30, (1873) 351; *J. B.* 1874, 1075). Die 8.2366 betragende D. einer Bronze mit 5 % sinkt beim Ziehen und steigt dann wieder beim Erhitzen. G. W. A. KAHLBAUM u. STURM (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 264).

Die *Härte* von 2.5 % bis 10 %ig. Bronzen wird am größten bei langsamer Abkühlung der Schmelze. CHEMISCHE FABRIK SCHERING. Bei 5 % Al hämmerbar und härter als die Goldlegierung der Münzen. C. u. A. TISSIER. Bei 10 % Al härter als gewöhnliche Bronze und in der Hitze besser zu bearbeiten als bestes weißes Fe, bei größerem Gehalt an Al noch härter. DEBRAY. Die große Härte ist nur bei Ggw. von Si vorhanden; reine 10 %ige Aluminiumbronze hat Härte 3.1 oder darunter, wird von Bronze mit 8 % Sn stark geritzt. BEHRENS. Die Härte steigt von 66 bei 0.1 % Al langsam auf 134 bei 7.35 % Al und dann schnell (210 bei 9.90 % Al, 269 bei 11.73 % Al, 349 bei 13.02 % Al, 437 bei 13.50 % Al) auf 539 bei 15.38 % Al. CARPENTER u. EDWARDS. Die Legierung mit 22 % Al hat die Härte 4.8, die mit 30 % Al ist weicher. BEHRENS. Härtezahl von Al mit 6 % Cu 52 (Weichkupfer 95). AUERBACH (*Ann. Phys.* [4] 3, (1900) 108). — Bis 10 % Al (15 % Al, BEHRENS) *dehnbar*, darüber spröde, bei 14 % Al sehr zerbrechlich und zugleich sehr hart — schon 1 % Al macht das Cu härter und zäher, läßt es aber dehnbar, C. TISSIER (*Le Technologiste*, Apr. 1862, 348; *J. B.* 1862, 656) —, bei 20 % Al im Mörser zu pulvern (bei 18 % Al spröder als Bronze mit 32 % Sn, bei 22 % Al noch spröder, bei 30 % Al weniger, BEHRENS), von 66 % Al ab (Erscheinen des Gefügeteils H) wieder schmiedbar. GUILLET. Die Legierung mit 10 % Al ist streckbarer als Bronze mit 4 % Zinn. BEHRENS. Bei 90 % Al spröde wie Glas. C. u. A. TISSIER. Die α-Bronzen (vgl. S. 1161) sind weich, dehnbar und sehr leicht biegsam, die β-Bronzen viel härter und fester und von sehr großer Zugfestigkeit, die γ-Bronzen sehr hart und von glasartigem Bruch. γ, δ, ε und $CuAl_2$ haben keinen praktischen Wert. CURRY. — Die an Al reichen Legierungen haben die größte *Zugfestigkeit* (2016 kg/qcm) bei etwa 10 % Cu, sind aber wenig dehnbar; 3- bis 6-tägiges Anlassen auf 400° erniedrigt die Zugfestigkeit und erhöht die Dehnbarkeit. Dies ist bei mehr als 92 % Cu nicht der Fall. Bei 92 % bis 95 % Cu ist die Zugfestigkeit 3450 bis 4750 kg, die Dehnbarkeit 50 % bis 60 %. Bei 89 % bis 91 % Cu gibt Anlassen über 565° und Abschrecken in W. erhöhte Festigkeit, aber sehr geringe Dehnbarkeit. Bronzen mit weniger als 90 % Cu sind spröde, von grobkristallinischem Bruch und erweichen bedeutend unter dem Schmp. Luftkühlung gibt bei Legierungen mit 90 % bis 91 % Cu erhöhte Dehnbarkeit bei nur wenig verringerter Festigkeit. An Kokillen-Guß ist die Dehnbarkeit bei 92 % Cu 50 % bis 60 %, bei 90 % Cu 6 % bis 8 %; die Festigkeit bei 90 % Cu nahe an 7000 kg, ebenso bei Anlassen über 566°, bedeutend geringer beim Anlassen in niedrigerer Temp. Die β-Legierungen (s. oben) geben die größte Festigkeit. Ein geringer Zusatz von ihnen zur α-Phase erhöht deren Festigkeit stark und setzt die Dehnbarkeit sehr herab.

Die Ggw. kleiner Mengen der γ-Phase in α hat ähnliche Wrkg. Im allgemeinen vermindert Anlassen die Dehnbarkeit der an Cu reichen Legierungen und vermehrt die der an Al reichen. CURRY u. WOODS (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 461). Die Legierungen, die den reinen Verbb. oder ihren Lsgg. in einem Eutektikum entsprechen, sind nicht dehnbar. GUILLET (*Compt. rend.* **144**, (1907) 847, 1008; *Rev. Mét.* 4, (1907) 627). Die Festigkeit nimmt bei erhöhter Temp. ab, wenn auch nicht, wie WEBB (*Proc. Inst. Civ. Eng.* **150**, (1902) 37) für eine Legierung mit 7 % Al angibt, bei 300° um 50 %. TOMLINSON. Sie sinkt um so mehr, je länger die Erhitzung dauert und fällt im Mittel bei einer Legierung mit 10 % Al von 60 kg/qmm bei gewöhnlicher Temperatur auf 51.6 bei 350°, 35.2 bei 450° und 14.3 bei 550°. ROSENHAIN (*Rev. Mét.* 5, (1908) 442). Ausglühen und bei der Lsg. α auch Abschrecken — einer 4 % Cu enthaltenden Legierung zwischen 550° und 500°, ZENTRALSTELLE WISSENSCH.-TECHN. UNTERSS. (*D. R.-P.* 170085 (1903))— erhöht die Bruchfestigkeit und die Dehnbarkeit. GUILLET (a. oben a. O.) Bronze mit 10 % Al wird durch Abschrecken geschmeidig, durch Walzen oder Schmieden in der Kälte spröde, MORIN u. MOREAU; wird durch Anlassen etwas elastischer und viel mehr walzbar. BREUIL (*Compt. rend.* **140**, (1905) 587). Festigkeit und Dehnbarkeit nehmen durch Abschrecken zu, wenn dieses zwischen dem Erstarrungspunkt und einer nicht mehr als 30° unter dem Rekaleszenzpunkt liegenden Temp. erfolgt. Der Rekaleszenzpunkt ist bei 1 % Cu 485°, 2 % 501°, 3 % 512°, 4 % 524°, 6 % 530°, 10 % 535°, 15 % 538°, 33 % 540°. WILM (*Brass World*; *Electrochem. Ind.* 6, (1908) 30). — Die Dehnbarkeit wird bei 8 % Cu praktisch Null. Die Zugfestigkeit des Al wächst durch Zusatz von Cu-Mengen bis 4 %; darüber zu gehen ist praktisch wertlos, zumal die Dehnbarkeit leidet. Das *Elastizitätsverhältnis* beträgt bis 7 % Al im Durchschnitt 0.25, ist bei 7.35 % bis 9.90 % Al fast konstant 0.33 und wächst dann bei den an Cu reichen Legierungen allmählich bis 1; bei den an Al reichen Legierungen steigt es von 0.44 bei 0 % Cu bis 0.68 bei 8 % Cu. Erhitzen ändert bei den Legierungen mit 0 bis 7.35 % Al die Struktur nicht wesentlich, wohl aber bei denen mit 9 % bis 11 % Al (auch bei der mit 15 % Al, wenn sie nach heller Rotglut abgeschreckt wird, CAMPBELL (*a. a. O.*, 1300). Bei der Legierung mit 10 % Al steigt durch Erhitzen auf 400° das Elastizitätsverhältnis um 100 %, die Dehnbarkeit sinkt fast auf Null, ohne daß sich der Bruch merklich ändert; bei 500° bis 700° fällt das Elastizitätsverhältnis und die Zugfestigkeit, während die Dehnbarkeit wieder etwas besser wird; bei 800° bis 900° nimmt die Festigkeit weiter ab und wird der Bruch grob kristallinisch. Der Torsionswinkel ist bis 2.10 % Al sehr groß; er steigt von 2736° bei 99.96 %igem Cu auf 5184° bei 0.1 % Al, wird 4345° bei 1.06 % Al, 2316° bei 4.05 % Al, 1374° bei 7.35 % Al und 51° bei 11.73 % Al. Die Festigkeit gegen wechselnde Beanspruchung wächst bis 7.35 % Al und fällt bei 10 % Al scharf ab. Die Legierung mit 10 % Al gleicht schwedischem Bessemer-Stahl mit 0.35 % C sehr in den mechanischen und physikalischen Eigenschaften. CARPENTER u. EDWARDS. Eine Legierung mit 7.35 % Al verträgt 1400 Biegungen gegenüber 300 bei 0.25 % Aluminium, J. O. ARNOLD (*Engng.* 85, (1908) 565, 598; *Metall.* 5, (1908) 582); sie verträgt bei 200° 8000 Biegungen gegenüber 3200 bei weichem Stahl. LE BLANT (*Rev. Mét.* 5, (1908) 446). Ueber die nach der Streckung zurückbleibende Dehnung vgl. MORLEY u. TOMLINSON (*Phil. Mag.* [6] **11**, (1906) 380). Hellblau angelassene Federn aus 90 T. Cu und 5 T. Al sind hart und elastischer als Stahl. LANGE (*Dingl.* **211**, (1874) 322). Die Zerreißfestigkeit des Al steigt von 18.7 kg/qmm durch Zusatz von 2 % Cu auf 30.7, 4 % 31.1, 6 % 38.6, 8 % 35.5. SCHLEIFFARTH. Die Zugfestigkeit nimmt bei einem von 5.5 % auf 11.5 % steigenden Gehalt an Al von 44 auf 80 kg/qmm zu, die Dehnung von 64 % auf 0.5 % ab. TETMEYER (*Dingl.* **275**, (1890) 254). Die Bruchbelastung nimmt mit steigender Temp. (a. a. O. Zahlen für 15° bis 460°) ab, die Dehnbarkeit zu. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **109**, (1889) 24; *Gén. civ.* **1891**; *Wied. Ann. Beibl.* **16**, (1892) 121). Vgl. a. HADFIELD (*J. Soc. Chem. Ind.* **9**, (1890) 1131); J. W. RICHARDS. Elastizitätsgrenze einer auf 800° erhitzten und dann bei 760° angelassenen Legierung mit 7.15 % Al 6.8 kg/qmm. HUNTINGTON (*Rev. Mét.* 5, (1908) 443).

Der *Bruch* ist für die verschiedenen Legierungen charakteristisch,

Regelsberger; bei der Bronze mit 10 % Al kristallinisch, Morin u. Moreau. Die bei Legierungen mit 9 % Al deutlich sichtbaren Körner oder Kristalle sind aus Dendriten aufgebaut; an Gußstücken auf dem Bruche feine Säulen, bei 15 % Al glasig, bei 16.74 % Al fast muschlig mit rötlichem Ton. Diese Art von Bruch tritt bei 33 % Al auch an gewalzten Stücken hervor. Bei 49 % Al schön glänzender Bruch mit sehr breiten und langen Prismen in parallelen Gruppen, ähnlich wie beim Bi; bei 63 % Al feinkristallinisch, bei 68 % Al mit plattenförmigen Flächen, bei 76 % bis 81 % Al fein, bei höherem Gehalt an Al wieder gröber. Campbell.

Klingt gut. Chemische Fabrik Schering. — Leitfähigkeit für *Wärme* bei 6 % Al etwa die des Cu, bei 10 % Al sehr wenig geringer. Self bei J. W. Richards (*a. a. O.*, 564). Mittlerer Ausdehnungskoeffizient bei 900° 0.0000230. Le Chatelier (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1097). Ausdehnung $\times 10^6$ bei 63° nach Le Chatelier (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1445):

Aeq.-% Cu	100	91	75	60	50	33	30	18	0
	16.4	16.3	16.5	15.7	15.8	16.2	20	21.9	24.6

Die spez. Wärme einer Legierung mit 11.31 % Al beträgt 0.10432, Louguinine (*Ann. Chim. Phys.* [5] **27**, (1882) 398); die einer Legierung mit 17.6 % Al (entsprechend Cu_2Al) zwischen 100° u. 30° 0.0950. Louguinine u. Schukareff (a. oben a. O.). Die Bildungswärmen sind (außer den unter b) angegebenen), auf 1 g der Legierung bezogen, für Cu_2Al (gef. 82.6, ber. 82.35 % Cu) + 137.9 cal., Cu_3Al_2 (gef. 78.2, ber. 77.78 % Cu) + 71.0 cal., Cu_2Al_3 (gef. 59.4, ber. 60.8 % Cu) + 48.9 cal. Louguinine u. Schukareff. Eine Legierung vom Schmp. 1010° bis 1030° („Fortior") erfährt durch Zers. der Kristalle bei 700° eine Umwandlung, die durch Abschrecken verhindert wird. Breuil (*Compt. rend.* **140**, (1905) 587). Eine als Lagermetall geeignete Legierung mit 7.61 % Cu und 91.7 % Al [welcher Rest? P.], die sich leicht mit dem Messer ritzen läßt, schmilzt bei 628°. Sempell (*Metall.* **4**, (1907) 670). Man erhält bei 10 % Al eine dünnflüssige Schmelze, die beim Erstarren fast nicht schwindet. Chemische Fabrik Schering. — Elektrische *Leitfähigkeit* (Ag = 100) 13.0, Widerstand (Hg = 1) 0.1243; die Leitfähigkeit ändert sich mit der Temp. nach $r_t = r_0 (1 + 0.001020\,t)$. Benoist (*Compt. rend.* **76**, (1873) 342). Vgl. a. Weiler (*C.-B. Opt. Mechan.* **6**, (1885) 28; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 525). Umwandlungspunkt (charakterisiert durch stärkeres Wachsen des Widerstandes mit der Temp.) bei 550° bis 650°. Le Chatelier (*Compt. rend.* **111**, (1890) 456). Der Widerstand vermindert sich nach schwachem Ausglühen um 8 % und steigt nach starkem Glühen und Abschrecken um 2.7 %. Chwolson (*Bull. Acad. Pétersb.* **10**, (1877) 379; *Wied. Ann. Beibl.* **1**, (1877) 363). Der Widerstand eines harten Drahtes mit 5 % Al bei 0° ist 1.01630, nach dem Weichmachen durch Glühen mit 12.5 A. 0.86342, so daß die Abnahme 15.04 % beträgt. G. W. A. Kahlbaum u. Sturm. EMKK. der Kette Al|$Ca(OH)_2$-Lsg.|Cu_xAl nach Puschin:

Atom-% Cu	7	20	30	40	45	50.5	52	54
π_x in Millivolt	460	440	500	540	570	960	1080	1340

Atom-% Cu	60	61	73	77	80	90	95	100
π_x in Millivolt	1350	1310	1310	1340	1320	1300	1330	1290

δ) *Chemische Eigenschaften.* — Atmosphärilien ändern die Farbe der Legierung mit 10 % Al nicht. Chemische Fabrik Schering. Der Angriff durch Atmosphärilien wächst mit dem Kupfergehalt. E. Wilson (*El. Engng.* **4**, (1908) 397). Eine Legierung mit 10 % Cu schwärzt sich an der Luft. C. u. A. Tissier. Eine Legierung mit 5 T. Al und 90 T. Cu wird von der Luft nicht angegriffen. Lange. 1 % Al hindert die Oxydation des Cu beim Gusse. C. Tissier. Beim Gießen schäumt die Aluminiumbronze in Berührung mit der Luft. Dies wird durch Zusatz von Alkali- oder Erdalkalimetallen, die den O wegnehmen, verhindert. Petit-Devaucelle (*D. R.-P.* 54660 (1890)). Gute Anlauffarben werden nur bei kupferreichen Legierungen (bis 5 % Al) erzielt. Behrens. — NH_3-Gas und Leuchtgas wirken wenig. Proctor (*Chem. N.* **4**, (1861) 59). H_2S wirkt weniger als auf andere Cu-Legierungen. Deville. HCl-Gas löst, selbst aus Stücken, das Al völlig

heraus und läßt Cu zurück. MABERY (*Ber.* 22, (1889) 2658). — Fein verteilte Aluminiumbronze zers. W. bei 20° nach längerer Zeit, bei 60° schneller. STOCKMEYER (*Pharm. C.-H.* 39, (1898) 763); R. KAYSER (*Z. öffentl. Chem.* 3, 93; *J. B.* 1897, 800). Legierungen mit 3% bis 6% Cu werden an der Luft durch Salz- und Meerwasser, auch durch verd. Na_2CO_3-Lsg. angegriffen. DITTE (*Compt. rend.* 128, (1899) 793; *Ann. Chim. Phys.* [7] 17, (1899) 145). W. greift die an Cu reichen Legierungen an, Seewasser praktisch nicht, auch nicht bei Berührung mit weichem Stahl; die an Al reichen Legierungen verhalten sich umgekehrt. Der Angriff geht nur weit, wenn die sich bildende Haut von $Al(OH)_3$ zeitweise entfernt wird. CARPENTER u. EDWARDS. Eine Legierung mit 1% Al wird durch Seewasser etwa wie Cu angegriffen, eine mit 10% Al ein Drittel so stark. VIVIAN & SONS (*Rev. Mét.* 5, (1908) 449). Vgl. a. J. W. RICHARDS (*a. a. O.*, 565). Legierungen mit 3% Cu werden durch CO_2-haltiges W. wenig, durch 3%ig. wss. KOH, konz. HNO_3, starke NaCl-Lsg. und starke Essigsäure leichter angegriffen als Aluminium. J. W. RICHARDS (*J. Franklin Inst.* 139, (1895) 69). KOH wirkt namentlich auf Legierungen mit mehr als 15% Al unter Lösen von Al; NH_3 greift vorwiegend das Cu an. BEHRENS. Wss. KOH scheidet aus Legierungen, die überschüssiges Al enthalten, eine Verb. ab, die reicher an Al als CuAl ist; sie konnte ohne Veränderung nicht isoliert werden. Ein Gußstück mit 50% Al, das 24 Stdn. in eine mit $PbCl_2$ versetzte NaCl-Lsg. getaucht war, änderte sich anscheinend nicht, zerfiel aber nach dem Waschen und Trocknen nach 12 Stdn. an der Luft zu einem schwärzlichen Pulver. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 1050). — Verd. H_2SO_4 wirkt sehr langsam. BEHRENS. Aus Aluminiumbronze löst verd. HCl (1 : 5 Vol. W.) unter 100° nur Al, BALLAND (*Compt. rend.* 124, (1897) 1313); auch in 10%ig. HCl geht daneben Cu in Lsg. MOISSAN; DEFACQZ (*Compt. rend.* 125, (1897) 276, 1174). Eine Lsg. von 40 g Br in 100 g der Lsg. von 60 g KBr in 100 g W. (D. 1.551) löst die Legierungen mit mehr als 50% Al unter Entw. von H. Die mit 87.5% Cu gibt dabei auf 1 g 1376 cal., die mit 82.75% Cu 1655 cal., die mit 77.8% Cu 2025 cal., die mit 70% Cu 2641 cal., die mit 60.8% Cu 3344 cal., die mit 55.6% Cu 3698 cal. LOUGUININE u. SCHUKAREFF. Aepfelsäure und ähnliche organische Säuren greifen die Legierungen mit 10% Al nicht an, aber die mit 7½% und 5%. F. SCHULTZE (*Metallarb.*; *D. Industrieztg.* 19, (1878) 245). Legierungen mit 3% bis 6% Cu werden durch Nahrungsmittel, die Essig und Fruchtsäfte enthalten, angegriffen. DITTE. — Wss. $CuCl_2$ löst fast ausschließlich Al und schlägt auf die weniger Al enthaltenden Gefügeteile Cu nieder; je mehr HCl zugesetzt wird, desto mehr wird auch das Cu unter B. von CuCl angegriffen. Ammoniakalische Kupferlösung läßt an Al reiche Legierungen unverändert. Lsg. von Cupritartrat in KOH wirkt auf diese sehr stark, wobei Cu und Cu_2O abgeschieden werden. BEHRENS. — Elektrolytisch korrodiert werden die Legierungen, die schlechte physikalische Eigenschaften haben, am wenigsten. Die Stärke des Angriffs bei Elektrolyse 7%iger wss. Lsgg. hängt, wenn nicht rein chemische Wrkgg. dazu kommen, vom Erscheinen oder Verschwinden einer Phase ab. Wss. NaOH löst sehr leicht $CuAl_2$ und die η-Phase, praktisch nicht die α-, γ- und ε-Phase; der Angriff steigt von 3.64% Cu bei der Legierung mit 4.5% Cu bis 38.67% bei 45.6% und sinkt dann bis 32.27% bei 51.9%. $NaNO_3$ löst am meisten α, viel weniger γ und ε; der Angriff steigt von 30.06% Cu bei den Legierungen mit 45.6% Cu auf 97.60% bei denen mit 96% Cu. Na_2SO_4 löst mit abnehmender Leichtigkeit α, ε, γ; von Legierungen mit 10% Cu werden 27.71% Cu gelöst, bei 25% 33.79%, bei 55% 43%, bei 65.4% 63%, bei 74.8% 74.30%, bei 76% 61.70%, bei 96% 94%. In NaCl ist γ etwas löslicher als ε, α quantitativ, während $CuAl_2$ und η sich nicht lösen; der Angriff steigt von 26.4% Cu bei der Legierung mit 74.8% Cu bis 60.78% bei 86.4%, 87.85% bei

89.5 % und 95.1 % bei 96 %. Na_2CO_3 löst (vom Al ausgegangen) erst von der ε-Phase ab, etwas mehr α. Bei 73 % Cu in der Legierung werden angegriffen 65.29 %, bei 84.2 % 81.07 %, bei 84.5 % 61.40 %, bei 86.4 % 99.28 %, bei 85.6 % 76.50 %, bei 90.1 % 94.06 %. In der Lsg. von $NaC_2H_3O_2$, $Na_2C_2O_4 + H_2C_2O_4$, $Na_2C_4H_4O_6 + NaOH$ sind $CuAl_2$ und η praktisch unlöslich, in den beiden ersteren α, in letzterer γ am löslichsten. In $NaC_2H_3O_2$ macht nur die 15.1 % Cu enthaltende Legierung eine Ausnahme von der Unlöslichkeit; von einem Gehalt von 85.8 % Cu ab sinkt die Menge des gelösten Cu von 90 % auf 74 % bei der 89.5 %ig. Legierung und steigt auf 89.4 % bei der 96 %ig. Der Angriff durch $Na_2C_2O_4$ beträgt bei 58.8 % Cu 19.5 %, bei 65.4 % 57.4 %, bei 71.8 % 38.9 % und steigt dann im wesentlichen bis 92.6 % Cu bei der 96 %ig. Legierung. $Na_2C_4H_4O_2$ löst von der Legierung mit 4.5 % Cu 3.15 %, von den reicheren mehr bis 44.13 % bei der 51.9 %ig. Legierung, bei steigendem Gehalt an Cu nichts bis zur 74 %ig. Legierung, dann 59.5 % Cu von der Legierung mit 76 % Cu bis 82.92 % von der 86.4 %ig., abnehmend bis 69.30 % von der 89.5 %ig., steigend bis 98.45 % bei der 96 %igen. Außer in den Nitrat- und Chlorid-Lsgg. bildet sich, namentlich in den organischen, auf der Bronze eine Haut von $Al(OH)_3$ (Ventilwirkung). Rowland (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 180). Vgl. a. unter a, β) und unter c).

ε) *Anwendung.* — Praktische Bedeutung haben nur die Legierungen mit 0 bis 11 % und mit 96 % bis 100 % Al, Carpenter u. Edwards, also solche, die Lsg. α allein oder mit etwas β, und solche, die Al in einer geringen Menge des verkittenden Eutektischen $Al + CuAl_2$ enthalten. Guillet. — Die Legierungen mit 10 % bis 20 % Cu sind für Arbeiten, die dem Wetter ausgesetzt sind, geeignet. Rowland. Die an Al armen Legierungen finden Anwendung für Maschinenteile, Röhren, im Kunstgewerbe; die an Al reichen als Ersatz des Al. Vgl. a. Strange (*Chem. N.* **7**, (1863) 220); Hulot (*Compt. rend.* **64**, 1097; *J. B.* **1867**, 896); J. W. Richards (*a. a. O.*, 567).

ζ) *Analysen.* — Eine von Morin stammende Bronze hatte 90.1 % Cu, 9.6 % Al, 0.4 % Fe, Spuren von Pb. Sauerwein (*Dingl.* **172**, 56; *J. B.* **1864**, 757). — Eine von L. Schneider untersuchte gab 94.39 % Cu, 4.34 Al, 0.64 Si, 0.51 Fe, 0.12 $Fe_2O_3 + Al_2O_3$, 0.006 P und Spuren von Blei. Přiwoznik (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **38**; *J. B.* **1890**, 2619). — Analysen amerikanischer Bronzen bei Pufahl (Muspratt's *Techn. Chem.* 4. Aufl. 1893, **4**, 2167).

b) ***Bestimmte Verbindungen.*** — Hierunter sind auch zweifelhafte aufgeführt. Vgl. dazu a, β).

α) Cu_4Al. — Behandelt man ein dünnes Blech der Legierung mit 10.70 % Al als Anode in der Lsg. von $FeCl_3$ in verd. HCl, so löst sich der stärker elektropositive Gefügeteil β, und es bleibt reines α' zurück. Dieses bildet sich nur aus festen Lsgg. der CD-Legierungen (mit 9.6 % bis 12 % Al) oder durch langes Erhitzen einer Legierung mit 9.6 % Al. — Gelbe oder goldfarbene Körner. (Gef. 9.57, 9.56 % Al; ber. 9.60). H. C. H. Carpenter u. C. A. Edwards (*Report, Appendix*, **6**).

β) Cu_3Al. — Bildungswärme für 1 g 123.5 cal. Louguinine u. Schukareff (*J. Chim. Phys.* **1**, (1903) 9; *Arch. phys. nat.* [4] **15**, (1903) 64). — Aus einem nicht zu feinen Gemenge von 380 g CuO und 120 g Al (entsprechend Cu_4Al) nach der Darst. (2) unter a, α). Das CuO wird aus Elektrolyt-Cu und HNO_3 durch Glühen dargestellt und möglichst zerrieben. Man behandelt den König mit verd. HCl, wäscht mit A. und Ae. und trocknet. Guillet (*Bull. soc. d'encourag.* **101**, (1902), II, 237). Wirft man Al in geschmolzenes Cu, dessen Menge 1 % mehr beträgt als der Formel entspricht, so erhält man eine Legierung mit 86.7 % bzw. 87.0 % Cu. Louguinine u. Schukareff. — Goldgelbes Pulver oder u. Mk. gute Kristalle. Guillet. Prismen. J. W. Richards. Messinggelb, nach Aetzen mit HNO_3 lichtgoldgelb und von seidigem Schimmer. Behrens. $D.^{20}$ 7.52. Da die Berechnung 6.69 ergibt, findet die B. unter starker Zusammenziehung statt. Guillet. Härte 3.4. Behrens. Nimmt beim Schmelzen 1 % Cu und bis 16 % Al auf, wodurch Mischkristalle entstehen, deren Farbe sich allmählich von goldgelb bis silberweiß ändert. Gwyer (*Z. anorg. Chem.* **57**, (1908) 119). O greift erst bei hoher Temp., dann aber schnell an; CO_2, wenn es feucht ist, bei gewöhnlicher Temp. Cl gibt bei 200° $AlCl_3$ und $CuCl_2$; letzteres bedeckt die Verb. und hält die Rk. auf. W. und verd. KOH greifen selbst beim Kochen nicht merklich an. HNO_3 löst sofort in der Kälte. H_2SO_4 reagiert

leicht unter Entw. von SO_2 und H; durch die Reduktion des SO_2 bildet sich Schwefel. Verd. HCl wirkt nicht, h. konz. schwerer als auf CuAl und $CuAl_2$. Königswasser löst. (Gef. 87.11, 87.65, 87.75% Cu; ber. 87.55). GUILLET.

γ) CuAl. — Bildungswärme für 1 g 20.8 cal., also jedenfalls keine bestimmte Verb. LOUGUININE u. SCHUKAREFF. — Besteht aus zwei Teilen, da die Legierung mit 30% Al durch HNO_3 sich nicht gleichmäßig anätzt. CAMPBELL (*J. Am. Chem. Soc.* 26, (1904) 1299). Tiefe und Schnelligkeit der Aetzung mit KOH und beträchtliche Ungleichheiten in der Härte einzelner Gefügeteile sprechen gegen gleichförmige Zus. der Legierung. BEHRENS (*a. a. O.*, 117).— 1. Aus 355 g CuO und 145 g Al (entsprechend Cu_2Al) wie Cu_3Al in kleinen schwer zu isolierenden Kristallen im König. Auch aus den der Formel entsprechenden Mengen. GUILLET. — 2. Man behandelt eine überschüssiges Al enthaltende Legierung mit sehr verd. HCl oder besser KOH. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **120**, (1895) 836). Vgl. auch unter a, β). — Graues Pulver. GUILLET. Weiße Kristalle, die bald durch oberflächlichen Angriff bronzefarben werden. LE CHATELIER. Besonders leicht oxydierbar. PUSCHIN. $D.^{20}$ 5.76 (ber. 5.02). Feuchtes CO_2 scheint nicht einzuwirken. K. konz. KOH greift an. H_2SO_4 reagiert schwieriger als auf Cu_3Al. Verd. HCl greift etwas, h. konz. schneller als das Cu_3Al an. Die anderen Rkk. sind wie bei Cu_3Al. (Gef. 69.3, 69.8% Cu; ber. 70.13. Die Substanz war unrein, da konz. HNO_3 2% bis 3% eines kristallinischen schwarzen Aluminiumcuprisilicids, unl. in HNO_3 und in Königswasser, zurückließ.) GUILLET. Gef. 71.3% Cu (ber. 69.7). LE CHATELIER. — Durch Zusammenschmelzen der Bestandteile in den durch die Formel verlangten Mengen mit 1% überschüssigem Cu wird eine Legierung mit 70% Cu erhalten. LOUGUININE u. SCHUKAREFF.

δ) $CuAl_2$. — Bildungswärme für 1 g —57.2 cal., so daß jedenfalls keine bestimmte Verb. vorliegt. LOUGUININE u. SCHUKAREFF. — 1. Aus 260 g CuO und 240 g Al nach der Darst. (2) unter a, α). Man kocht die M. mit konz. HNO_3, bis das Entstehen einer Blase NO_2 den beginnenden Angriff des $CuAl_2$ anzeigt, fügt viel W. zu, kühlt ab und wäscht mit A. und Ae. Zerreibt man den König, der von den schon von Hand zu trennenden Kristallen durchsetzt ist, vorher sehr fein, so erhält man die Verb. als kristallinisches Pulver. Mit Mengen, die $CuAl_3$ entsprechen, erzielt man weniger gut dieselben Ergebnisse. GUILLET. — 2. Wird nicht ganz rein erhalten, wenn man eine Legierung mit 55% Al schmilzt, in eine offene Sandform gießt, abkühlen läßt, und, sobald bei etwa 570° die Kristallisation beginnt, das flüssige Eutektikum am Boden abzieht. CARPENTER u. EDWARDS (*Report*, *Appendix*, 9). — Prismen, die durch starke Verlängerung nach der Hauptachse quadratisch erscheinen. $D.^{20}$ 5.37 (ber. 4.04). GUILLET. Erstarrungspunkt 585°. CURRY. Verd. k. KOH greift schnell an. HNO_3 löst erst beim Kochen. H_2SO_4 reagiert schwieriger als auf CuAl. Verd. k. HCl löst schnell. Die anderen Rkk. sind wie bei CuAl. GUILLET. Königswasser löst in der Kälte nicht, langsam beim Kochen. CARPENTER u. EDWARDS. (Gef. 53.85, 53.70; ber. 54.00 Cu). GUILLET.

ε) Cu_4Al_9. — Man schmilzt in nicht zu kleinen Mengen gleiche Teile Cu und Al und gießt in dem Augenblicke des beginnenden Erstarrens den noch flüssigen Teil aus. — Silberweiße stark glänzende glasspröde spießige mehrere cm lange Kristalle. D. reduziert 4.118. HNO_3 greift schwierig an, HCl löst unter Zurücklassung von Cu, ll. in Königswasser. BRUNCK. Spez. Wärme 0.1502. LOUGUININE u. SCHUKAREFF.

		BRUNCK.	LOUGUININE u. SCHUKAREFF.
Cu	51.05	50.98	51.3
Al	48.95	49.02	
Cu_4Al_9	100.00	100.00	

ζ) $CuAl_3$. — Man rührt ½% Cu mehr als die Formel verlangt allmählich in haselnußgroßen Stücken in geschmolzenes Al ein, schmilzt, wenn die Analyse zu wenig des einen Metalls ergibt, unter Zusatz desselben um, gießt in trocknen Sand und preßt die M., wenn sie zu erkalten beginnt, zwischen den Backen einer Zange. — Silberweiße bis 2 cm lange Nadeln. Läuft erst nach einem Jahr an. $D._{20}$ 4.042. Spez. Wärme zwischen 100° und 20° 0.1586. Entwickelt mit einer Lsg. von 40 g Br in 100 g der Lsg. von 60 g KBr in 100 g W. (D. 1.551) auf 1 g 37 ccm Wasserstoff. (Gef. 43.6, 43.8% Cu; ber. 43.75). LOUGUININE u. SCHUKAREFF (*Arch. phys. nat.* [4] **15**, (1903) 74).

c) *Kupfer-Aluminium-Paar.* — Aus angesäuerter Lsg. von $CuSO_4$ auf Al abgeschiedenes Cu (vgl. S. 757) zers. W., sehr langsam bei 12°, schneller bei 100°. GLADSTONE u. TRIBE (*L'Institut* 1875, 415; *J. B.* **1875**, 201). Cu in Berührung mit Al zers. W. und verd. A. langsam. HUGOUNENQ (*J. Pharm. Chim.* [6] **1**, (1895) 537).

B. *Sog. Aluminiumcuprioxyd.* — Aus Aluminiumcuprifluorid-Lsg. fällt NH_3 einen Nd., aus dem überschüssiges NH_3 kein CuO auszuziehen vermag. BERZELIUS. — Scheidet sich in blauen Kristallen (Grundform vielleicht quadratische Säulen), untermischt mit solchen von $Cu(OH)_2$, an einer Collodiumhaut ab, die wss. $Cu(NO_3)_2$ von Alkalialuminat-Lsg. trennt. BECQUEREL (*Compt. rend.* **78**, 1081; *J. B.* **1874**, 132).

C. *Aluminiumcuprosulfid.* — Entsteht vielleicht bei Einw. von pulverförmigem Al auf Cuprisulfid. DITZ (*Metall.* **4**, (1907) 789).

D. *Aluminiumcuprisulfat* [*Cuprisulfat-Cuprialuminat?*]. — Natürlich als *Lettsomit* oder *Cyanotrichit* in smalteblauen kurzen haarförmigen Kristallen oder dünnen Ueberzügen. Die Analyse von PERCY (*Phil. Mag.* [3] **36**, 103; *J. B.* **1850**, 758) führt zur Formel $2Al_2O_3,9CuO,3SO_3,21H_2O$. — Einfacher ist $Al_2O_3,4CuO,SO_3,8H_2O$ [= $CuSO_4,Cu_3Al_2O_6,8H_2O$]. — D. 2.737. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 118).

		GENTH.	
		α)	β)
Al_2O_3	15.85	17.81	16.36
CuO	49.33	46.71	49.54
SO_3	12.43	12.49	12.60
H_2O	22.39	21.89	21.40
$Al_2O_3,4CuO,SO_3,8H_2O$	100.00	98.90	99.90

In α) außerdem 1.34% Fe_2O_3, in β) 0.91% Fe_2O_3. GENTH.

E. *Aluminiumcuprifluorid.* — Keine Zus. gibt BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 46) für ein blaßblaugrünes Doppelsalz in langen prismatischen Nadeln. L. in W., sehr langsam, aber völlig.

a) $AlFl_3,2CuFl_2,11H_2O$. — Man läßt eine Lsg. von 1 Mol. $Al(OH)_3$ und 2 oder mehr Mol. $CuCO_3$ in verd. HFl bei gewöhnlicher Temp. über CaO verdunsten. Ein an Cu reicheres Salz wird nicht erhalten. Die ersten Kristallisationen aus Lsgg. mit 1.5 und 1 Mol. $CuCO_3$ bestehen zuweilen aus diesem Salz. Der Gehalt der Lsgg. an HFl ist gleichgültig. — Blaue kuglige Aggregate, die aus einzelnen Blättchen zusammengesetzt sind. Verwittert nicht über H_2SO_4. Ziemlich wl. in verd. HFl. WEINLAND u. KÖPPEN (*Z. anorg. Chem.* **22**, (1900) 273).

		WEINLAND u. KÖPPEN.			
	Berechnet.	Gefunden.			
Al	5.58	5.7	5.5	5.9	5.9
Cu	26.16	25.83	25.86	25.84	25.99
H_2O	40.86	41.7	41.6	41.4	41.5

b) $2AlFl_3,3CuFl_2,18H_2O$. — Man läßt Lsgg. von 2 Mol. $Al(OH)_3$ und 3 Mol. $CuCO_3$ in nur wenig freier HFl bei gewöhnlicher Temp. über CaO verdunsten. Gelegentlich wird Salz a) erhalten. — Tiefblaue dicke flache Prismen von feldspatähnlicher Begrenzung, bis 1/2 cm lang. Verwittert nicht über H_2SO_4. WEINLAND u. KÖPPEN.

		WEINLAND u. KÖPPEN.		
	Berechnet.	Gefunden.		
Al	6.8	7.09	7.04	
Cu	23.89	23.24	23.32	23.32
H_2O	40.70	41.7		

Die zu hohen Werte für Al und die zu niedrigen für Cu rühren von einer schwer zu vermeidenden Verunreinigung mit Verb. F her. WEINLAND u. KÖPPEN.

F. *Aluminiumcuprifluorid-Fluorwasserstoff.* $AlFl_3,CuFl_2,HFl,8H_2O$. — Aus Lsgg., die neben genügend HFl auf 1 Mol. $AlFl_3$ 1 Mol. und weniger $CuFl_2$ enthalten, und solchen mit viel HFl bei mehr als 1 und weniger als 2 Mol. $CuFl_2$. Im ersteren Falle erhält man bei Mangel an HFl einen amorphen weißen Al und Cu aufweisenden Nd. Mehr $AlFl_3$ erzeugt kein an Cu ärmeres Salz. — Blaue gut ausgebildete große rhomboederähnliche Kristalle. Verwittert

schnell an der Luft unter Abgabe von W. und HFl unter Beibehaltung der Form. WEINLAND u. KÖPPEN.

	Berechnet.	WEINLAND u. KÖPPEN. Gefunden.		
Al	7.74	8.0	7.6	
Cu	18.14	18.28	18.23	18.32
Fl	32.60	32.30	32.30	
H_2O	43.80	44.6	44.1	

G. *Aluminiumhydroxyd-Basisches Cuprisulfatcuprichlorid.* $2Al(OH)_3,9Cu(OH)_2,2CuSO_4,CuCl_2,6H_2O$?. Bruttoformel $Al_2Cu_{12}S_2Cl_2O_{20},18H_2O$. — Natürlich als *Spangolit.* Dieser überkrustet in Arizona zuweilen den Chrysokoll. LINDGREN u. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **18**, (1904) 448). — Dunkelgrüne (im reflektierten Lichte) hexagonalrhomboedrische stark gestreifte Prismen oder Tafeln. (Formen a. a. O.) Sehr vollkommen spaltbar parallel der Basis. D. 3.141. Härte = 2 auf der Basis, = 3 auf den Pyramidenflächen. Verliert über H_2SO_4 in 36 Stdn. 0.30%, bei 100° in einer Stde. 0.49% H_2O, das es an der Luft wieder aufnimmt. Beim Erhitzen geht W. fort und destilliert ein großer Teil des $CuCl_2$. Unl. in W.; ll. in verd. Säuren. PENFIELD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **39**, (1890) 370).

		PENFIELD.
Al_2O_3	6.45	6.60
CuO	59.75	59.51
SO_3	10.03	10.11
Cl	4.45	4.11
H_2O	20.32	20.41
$Al_2Cu_{12}S_2Cl_2O_{20},18H_2O$	101.00	100.74
O, dem Cl äquivalent	1.00	0.92
	100.00	99.82

Die gef. Zahlen sind das Mittel aus 4 Analysen sehr reiner schöner Kristalle. PENFIELD.

H. *Phosphorkupferaluminium.* — Man gibt zu geschmolzenem Cu allmählich Al und Palmöl (welch letzteres Oxydation verhütet und gleichmäßige Vermischung befördert) und zuletzt P, wie vorher unter gutem Rühren. Die Legierung mit 100 T. Cu, 0.33 bis 5 T. Al, 0.05 bis 1 T. P. zeichnet sich durch große elektrische Leitfähigkeit, Duktilität und Zugfestigkeit aus. TH. SHAW (*Am. P.* 303236 (1884); *Chem. Ind.* **8**, (1885) 251; *Dingl.* **258**, (1885) 31).

J. *Aluminiumcupriphosphat.* — Gewisse *Türkise* oder *Kalaite* sind wohl eine variable Mischung aus $2Al_2O_3,P_2O_5.5H_2O$ und $2CuO,P_2O_5,4H_2O$. CLARKE u. DILLER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, (1886) 211). Aehnliche Verbb. scheinen immer in orientalischen Türkisen vorhanden zu sein. CARNOT (*Compt. rend.* **118**, (1894) 995; *Ann. Min.* [9] **8**, (1895) 321). Die Analyse von PENFIELD (*Z. Kryst.* **33**, (1900) 542) ergibt $3Al_2O_3,CuO,2P_2O_5,10H_2O$. Enthält stets Fe. — Nach letzterer Formel berechnet: 37.32% Al_2O_3, 8.28 CuO, 34.64 P_2O_5, 19.76 H_2O; gefunden: 35.03. 8.57, 34.18, 19.38, außerdem 1.44% Fe_2O_3, 0.93% Unlösliches. PENFIELD. Ein Türkis aus Mexiko enthielt 40.81% Al_2O_3, 8.83 CuO, 26.52 P_2O_5, 19.93 H_2O neben 2.19 Fe_2O_3 und 1.42 SiO_2. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **40**, (1890) 115). CLARKE u. DILLER fanden 6.30, 6.56, 7.51% CuO; D. 2.805. Ein grünlicher Türkis aus der Kirghisen-Steppe gab bei NIKOLAJEFF's Analyse: 35.79% Al_2O_3, 7.67 CuO, 34.42 P_2O_5, 18.60 H_2O neben 3.52 Fe_2O_3. D. 2.887. VON KOKSCHAROFF (*Bull. Acad. Pétersb.* **29**, 352; *J. B.* **1884**, 1947). Vgl. a. CHURCH (*Chem. N.* **10**, (1864) 290); ZEPHAROVICH (*Lotos* **1884**; *Rammelsberg's Handb. Mineralchem.* 2. Aufl. *Suppl.* **1886**, 141). Mit 7.93% CaO aus Neu Mexiko. ZALINSKI (*Eng. Min. J.* 86, (1908) 845). Bei stärkerem Gehalt an Ca öfter arm an Cu. Vgl. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 282); FRENZEL (*Miner. Mitth.* [2] **5**, (1883) 183).

K. *Borhaltige Legierung.* — Ein *Borbronze* erhält man durch Reduktion von BFl_3 mit Al und Legierung mit Cu. Ist dichter und haltbarer als Aluminiumbronze und bildet nicht wie diese beim Schmelzen auf der Oberfläche eine schwer schmelzbare Legierung. H. N. WARREN (*Chem. N.* **68**, (1893) 273).

L. *Magnesiumhaltige Legierung.* — Eine Al-Legierung mit Gehalten bis 0.5% Mg und 5% Cu hat eine größere Festigkeit als Magnalium. ZENTRALSTELLE FÜR WISSENSCH.-TECHN. UNTERSUCHUNGEN (*D. R.-P.* 204543 (1907); *Franz. P.* 384187 (1907)). — Die als Magnalium (II, 2, 693) bekannte Legierung von Mg und Al enthält etwas Kupfer. BARNETT (*J. Soc. Chem. Ind.* **24**, (1905) 832).

Kupfer und Titan.

A. *Kupfertitan.* — Erhitzt man ein Gemenge von CuCl und $2KFl,TiFl_4$ mit Na in H, so nimmt das Cu kein Ti auf. — Kleidet man ein Kupferschiff mit geglühtem MgO

aus, bettet in letzteres einen dünnen Kupferstreifen ein, bedeckt mit einem Gemenge von $2KFl,TiFl_4$ und Na und erhitzt zur lebhaften Rotglut in H, so besteht der silberweiß gewordene Streifen an der Oberfläche aus einer 2.23 % Ti enthaltenden Legierung, die biegsam ist und von Stahl kaum geritzt wird. Zusammengeschmolzene Teile sind sehr hart und spröde und enthalten 11.85 % Ti. E. A. SCHNEIDER (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 86). — Man trägt Al in Cu, das im elektrischen Ofen schmilzt, ein und fügt TiO_2 in mäßig groben Körnern zu. So wird eine Legierung mit nicht weniger als 10 % Cu und 5 % Ti erzeugt. ROSSI u. TITANIUM ALLOY MANUFACTURING Co. (*Am. P.* 802941 u. 812764 (1902); *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 257).

B. *Titancuprifluorid.* $TiFl_4,CuFl_2,4H_2O$. — Lange blaß blaugrüne (stark glänzende, MARIGNAC) Nadeln, BERZELIUS, oder Tafeln. MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **15**, 267; *J. B.* **1859**, 109). Monoklin, isomorph mit $SnFl_4,CuFl_2,4H_2O$ und $SiFl_4,CuFl_2,4H_2O$, bald der einen, bald der anderen dieser Verbb. im Habitus gleich. Monoklin prismatisch. a : b : c = 0.7471 : 1 : 0.5564; β = 104°9'. Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, o{111}, w{11̄1}, a{100}. (111):(1̄11) = *42°34'; (11̄1):(1̄1̄1) = *52°50'; (001):(100) = 75°51'; (001):(111) = 37°20'; (001̄):(11̄1) = *48°0'; (100):(111) = 48°17'; (100):(11̄1) = 66°27'. MARIGNAC; GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 555). — Verliert bei 100° kein Wasser. MARIGNAC. L. in W. unter teilweiser Zers., in säurehaltigem vollständig und leicht. BERZELIUS.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		MARIGNAC (Mittel).
Ti	50	16.70	16.45
Cu	63.5	21.20	20.90
6Fl	114	38.06	38.80
$4H_2O$	72	24.04	
$TiFl_4,CuFl_2,4H_2O$	299.5	100.00	

C. *Ammoniumtitancuprifluorid.* $(NH_4)Fl,TiFl_4,CuFl_2,4H_2O$. — Aus der Lsg. von B erhält man durch Zusatz von etwas $(NH_4)Fl$ und freiwilliges Verdunsten oder in gelinder Wärme quadratische Kristalle. Oft trübt sich die Lsg. unter Abscheidung von etwas $CuFl_2$, was durch einige Tropfen HFl verhindert werden kann. Ditetragonal bipyramidal; a : c = 1 : 1.0769. Beobachtete Formen: m{110}, c{001}, o{111}, r{101}, s{102}. Prismatische Kristalle. (001):(101) = 47°7'; (001):(102) = *28°18'; (101):(011) = 62°25'; (102):(012) = 39°10'; (001):(111) = 56°43'; (111):(11̄1) = 72°28'. Ziemlich vollkommen spaltbar nach c). — Verwittert an der Luft; verliert beim Erwärmen sogleich W. L. in k. Wasser. MARIGNAC.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		MARIGNAC (Mittel).
NH_4	18	5.35	4.74
Ti	50	14.86	14.70
Cu	63.5	18.87	18.51
7Fl	133	39.52	39.42
$4H_2O$	72	21.40	
$NH_4Fl,TiFl_4,CuFl_2,4H_2O$	336.5	100.00	

D. *Kaliumtitancuprifluorid.* $KFl,TiFl_4,CuFl_2,4H_2O$. — Die Ausbeute ist wegen großer Schwerlöslichkeit des $KFl,TiFl_4$ klein. Blaue der Verb. C völlig gleiche Kristalle. Doch findet sich bei D nur das reine quadratische Prisma mit Endflächen ohne Modifikationen. MARIGNAC.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		MARIGNAC.
K	39	10.91	9.96
Ti	50	13.99	14.00
Cu	63.5	17.76	18.54
7Fl	133	37.20	
$4H_2O$	72	20.14	
$KFl,TiFl_4,CuFl_2,4H_2O$	357.5	100.00	

E. *Aluminiumtitankupfer.* — Man schmilzt Al mit TiO_2 und Cu unter einer Decke von KCl und NaCl. — Die Aluminiumbronze enthält geringe Mengen Titan. E. A. SCHNEIDER.

Kupfer und Silicium.

A. *Siliciumkupfer.* — Die Verwandtschaft des Si zum Cu ist gering, kleiner als die von Fe, Mn, Cr, etwa gleich der von Ag und gleich der des Zn oder kleiner, De Chalmot (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 871; **20**, (1898) 437); kleiner als zum H und Kohlenstoff; die Vereinigung erfolgt schon gegen 775°; M. Philips (*Beiträge zur Kenntnis des Kupfersilicids, Dissert., Berlin* **1904**, 15, 28, 37; *Metall.* **4**, (1907) 587, 613); bei nicht zu hoher Temp. kleiner als zum Fluor. Hampe (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 727). — Technisch als *Cuprosilicium* bezeichnet.

a) *Allgemeines.* — Vgl. a. Abschnitt b). Schon 0.03 % Si sind von deutlicher Einw. auf Cu, und 3 % Si geben brauchbare Legierungen. Heusler. — α) *Darstellung.* — 1. Aus Si und Cu. Si läßt sich mit Cu vor dem Lötrohr zu einem duktilen Korn zusammenschmelzen, das beim Lösen in Säuren ein Skelett von SiO_2 hinterläßt. Berzelius (*Pogg.* **1**, (1824) 220). Amorphes Si kann wegen der leichten Oxydierbarkeit nicht verwendet werden; das Elektrolyt-Cu wird mehrere Male im Graphittiegel mit Borax umgeschmolzen. Bei großer Menge von Si erhält man nicht homogene Massen. Zur Darst. füllt man 100 g Kupferbohrspäne mit 30 (α) oder 40 g (β) gepulvertem Si so in einen Graphittiegel, daß nach oben hin Cu, nach unten hin Si vorherrscht, und erhitzt 2 Stdn. unter häufigem Rühren mit einem Holzstab auf 1150° bis 1250° unter einer Decke von 1 Mol. KCl und 1 Mol. NaCl (Borax ist nicht empfehlenswert). Die Massen enthalten: α) 78.61 % und 77.84 % Cu, 17.26 % und 17.51 % gebundenes Si, 2.76 % und 2.49 % freies Si; β) 58.72 % bis 66.57 % Cu, 11.57 % bis 12.67 % gebundenes Si, 19.92 % bis 26.64 % freies Si. Verfährt man ebenso mit überschüssigem Cu (vgl. a. H. N. Warren (*Chem. N.* **64**, (1891) 751)), so erhält man homogene Legierungen ohne freies Si, und zwar: γ) aus 100 g Cu und 20 g Si eine Legierung mit 85.80 % Cu, 13.28 % Si; δ) aus 150 g Cu und 22.5 g Si eine mit 87.17 % Cu, 11.96 % Si (für Cu_7Si_2 berechnet 11.32); ε) aus 100 g Cu und 10 g Si eine mit 90.69 % Cu, 9.02 % Si. M. Philips (*Dissert.*, 12, 15, 26). Durch Zusammenschmelzen von 18.1570 g Kupferfeilspänen mit 1.5055 g kristallisiertem Si in CO_2 wird eine $Cu_{12}Si$ entsprechende Legierung (gef. 3.666 % Si, ber. 3.554) erhalten. Auch bei dauernd hoher Temp. wird das Si nicht völlig aufgenommen. Hampe (*Z. Berg-H.-Sal.* **22**, (1874) 129). Legierungen mit 5 % bis 95 % Si werden durch kurze Erhitzung im elektrischen Ofen erhalten. Man kann auch in einem von H durchströmten Porzellanrohr im Windofen oder im Deville'schen Ofen in Tiegeln, die von den Flammengasen durch ein Gemenge aus Rutil und Kohle isoliert sind, erhitzen und Cu durch CuO ersetzen. Vigouroux (*Bull. soc. sci. phys. de Bordeaux*, Nov. 1905; *Compt. rend.* **122**, (1896) 318; *Ann. Chim. Phys.* [7] **12**, (1897) 184). Zur Darst. an Cu reicher Legierungen schmilzt man reines Cu mit Cuprosilicium (10 % Cu) des Handels. H. Behrens (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig* **1894**, 119). An Si reiche Legierungen werden aus ärmeren und Si im Porzellanrohr hergestellt, da siliciumreiche Schmelzen Porzellan stark angreifen. Rudolfi (*Z. anorg. Chem.* **53**, (1907) 216). — 2. CuO wird durch Thermitreaktion mit Si reduziert. Es entsteht etwas Cu als Nebenprodukt. H. Goldschmidt (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 559). — 3. Aus Ferrosilicium oder siliciumhaltigem Roheisen durch starkes Koksfeuer im Zugofen. Man gießt ab, läßt etwas erkalten und kühlt durch W. Man kann dann durch Abheben folgende Lagen, die von unten nach oben folgen, von einander trennen: Siliciumkupfer, Si im Gemenge mit kupferhaltigem Fe, Roheisen. Heusler (*D. R.-P.* 36607 (1885); *Dingl.* **261**, (1886) 478). — 4. Aus SiO_2, C, Cu oder CuO. Erhitzt man ein Gemenge aus SiO_2, feinen Kupferdrehspänen und C unter einer dünnen Decke von SiO_2 auf dem Gebläse bis zur Weißglut, so erhält man einen König mit 2.3 % Si. Berzelius (*Gilb.* **36**, (1810) 100); *Ann. Chim. Phys.* [2] **27**, (1824) 348). Auf dieselbe Weise wurde ein 1.82 %ig. Prod. erhalten. Dick (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **15**, (1856) 338). Dem Gemenge wird $CuCl_2$ oder $CaFl_2$ zugesetzt. $CuCl_2$ kann aus Cu und KCl, NaCl, $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ in der SiO_2-Schmelze erst gebildet werden. Feld u. von Knorre (*D. R.-P.* 47201 (1888), 48029 (1888). $CaFl_2$ befördert die Reduktion des SiO_2 durch C, weil es das

nicht reduzierte SiO_2 verschlackt. Man nimmt 2 Mol. $CaFl_2$ auf 4 Mol. SiO_2 und 2 At. C; oft wird nur die Hälfte des Si vom Cu gebunden, sonst wechselnde Mengen. Statt CuO kann Cu_2O oder Cu_2SiO_3 benutzt werden. HAMPE. Man erhitzt das Gemenge als Widerstand im elektrischen Ofen. E. H. u. A. H. COWLES u. MABERY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, (1885) 310); DE CHALMOT (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 95). So technisch in denselben Widerstandsöfen, die früher zur Darst. von Aluminiumbronze dienten, fabriziert. Wird Cu mit einem Ueberschusse der Mischung von Sand und Holzkohle erhitzt, so erhält man eine kristallisierte M., die zufällig der Formel Cu_2Si_3 (gef. 60.30 % Cu, ber. 60.08) entspricht. Ueber Elektrolyse von Schmelzen mit Cu als Kathode vgl. die Ca-Si-Legierung weiter unten. DE CHALMOT. Elektrisch wird Siliciumkupfer ähnlich wie Siliciumeisen von mehreren Werken (zuerst von Gebr. COWLES im Aluminiumofen) dargestellt. KROUPA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **51**, (1903) 285). Enthält ein Gemenge, das auf CaC_2 verarbeitet werden soll, Si und setzt man Cu zu, so sammelt sich beim Absetzen der Schmelze das Siliciumkupfer unten. RATHENAU (*D. R.-P.* 122266 (1900)). — 5. SiO_2,CuO und Al werden stark erhitzt. MATIGNON u. TRANNOY (*Compt. rend.* **141**, (1905) 190). — 6. Silikate werden in Ggw. von Cu reduziert. Man elektrolysiert K_2SiO_3, das bis zum Schmp. des Siliciumkupfers erhitzt ist, zwischen einer Kathode aus Cu, die nachgeschoben werden kann, und einer Anode aus C. Dem K_2SiO_3 können verflüssigende Stoffe (K_2CO_3, KCl, Na_2SiO_3) zugesetzt werden. J. WALTER (*Z. Elektrochem.* 3, (1897) 387). Man reduziert sulfidisches Kupfererz im Gemenge mit Silikat durch CaC_2 oder Al im elektrischen Ofen. WATTS (*Bull. Univ. Visconsin*, No. **145**, (1906) 251; *Science Abstr.* [A] **11**, (1908) 57). Wird als Nebenprodukt an der Anode erhalten, wenn man Thon mit Cu schmilzt und die Al-haltige Legierung geschmolzen in einer mit Al_2O_3 gesättigten Kryolithschmelze zur Anode gegenüber darüber angebrachtem geschmolzenen Al als Kathode macht. BETTS (*Am. P.* 795886 (1905); *Electrochem. Ind.* 3, (1905) 347). — 7. $SiCl_4$ wird bei 1200° wiederholt zur Einw. auf Cu gebracht. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **144**, (1907) 1214). — 8. K_2SiFl_6 wird bei Ggw. von Cu reduziert. Durch Na: Erhitzt man 3 T. K_2SiFl_6 mit 1 T. Na und 1 T. Kupferfeile so weit, daß eine leichtflüssige Schlacke entsteht, so erhält man eine homogene Legierung mit 12 % Si, die in eine mit 4.8 % Si übergeführt werden kann. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. CARON (*Compt. rend.* **45**, (1857) 163; *Ann. Chim. Phys.* [3] **67**, (1863) 435). Das Na kann in der Schmelze erst erzeugt werden. Man erhitzt in einem Graphittiegel bis etwas unter die Reaktionstemperatur ein Gemenge aus 450 g K_2SiFl_6, 600 g Glas, 250 g NaCl, 75 g Na_2CO_3, 60 g $CaCO_3$ und 500 g $CaCl_2$ und schüttet in geschmolzenes Kupfer. WEILLER (*D. R.-P.* 20667 (1882)). Statt Na wird Kupfernatrium verwendet. WEILLER (*D. R.-P.* 27570 (1883)). Man elektrolysiert mit geschmolzenem Cu als Kathode, indem man darüber 50 mm hoch geschmolzenes K_2SiFl_6 schichtet und von einem die Oberfläche der Schmelze gerade berührenden anodischen Platindraht den Strom von zwei $FeCl_3$-Elementen übergehen läßt. Das Si geht völlig an das Cu und gibt eine glänzende spröde Legierung. H. N. WARREN (*Chem. N.* **56**, (1887) 154; **64**, (1891) 302). — 9. Erhitzt man ein inniges Gemenge von SiC_2 und CuO 5 Stdn. lang durch Koksfeuer im Windofen, so wird nur Cu erhalten. M. PHILIPS (*Dissert.*, 28). — 10. SiH_4 gibt in $CuSO_4$-Lsg. einen roten Nd. DUFOUR (*Compt. rend.* **138**, 1040; *J. B.* **1904**, 566).

β) Konstitution. — Die Silicierungsgrenze liegt gegen 10 % Si, entsprechend Cu_4Si. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **144**, (1907) 917; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 525). Für die Existenz dieser Verb. spricht auch die Schmelzpunktkurve der 50 % Si enthaltenden Legierungen. Die metallographische Untersuchung zeigt in dem mit mehr als 10 % Si hergestellten Prod. freies Si, das sich durch 10 %ig. KOH schwärzt, und das Eutektikum Si-Cu_4Si. Das Si ist teilweise als in HFl lösliches vorhanden. LEBEAU (*Compt. rend.* **142**, (1906) 156; *Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 795). Selbst bei großem Ueberschuß an Si entsteht höchstens Cu_4Si, nicht Cu_2Si. Schiefergraublaues Handelsprodukt mit 56.33 % bis 60.36 % Si, dessen kristallinischer Bruch Glanz und Farbe des Si besitzt, zeigt u. Mk. große Kristalle von Si, zwischen denen das Silicid erstarrt ist, und in dessen Zonen sekundär gebildete kleinere Kristalle von Si. Löst man das Si durch 10 %ig. NaOH, so bleibt ein blaßgelber metallglänzender Rückstand, der Cu_4Si, etwas Si und $FeSi_2$ enthält. HNO_3 löst das Cu_4Si. Wird die Behandlung mehrfach wiederholt, und eine Analyse der Lsgg. vorgenommen, so findet man 88.23 (88.92) % Cu, 10.88 (10.36) % Si gegenüber 89.96 Cu und 10.04 Si nach der Formel Cu_4Si. LEBEAU (*Compt. rend.* **141**, (1905) 890; *Bull. soc. chim.* [3] 35, (1906) 791). Kühlt man aus gleichen Teilen Cu und Si hergestellte Massen a) plötzlich, b) langsam ab, so enthält der Rückstand

nach Behandlung mit 10%ig. NaOH bei a) 12.89, 12.93, bei b) 11.31, 11.36% gebundenes Si. Lebeau (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 793; *Compt. rend.* **142**, (1906) 154). Außerdem konnte die Verb. Cu_2Si dargestellt werden. Vigouroux; De Chalmot. Näheres unter b). In den Schmelzen ist wahrscheinlich das Silicid Cu_5Si_2 vorhanden, das aber bei den Verss. zur Isolierung in Cu_7Si_2 übergeht. Verbb. mit bedeutend größerem Gehalt an Si existieren vielleicht im Schmelzfluß, zerfallen aber beim Erstarren. M. Philips (*Dissert.*, 37, 119). Cu_2Si (18.25% Si) entspricht dem Eutektikum Cu_3Si + Si, Cu_4Si (10.5% Si) dem Eutektikum Cu_3Si + Mischkristall mit 8.3% Si. Das Abkühlungsdiagramm gibt die beiden Verbb. Cu_3Si und $Cu_{19}Si_4$, von denen die erstere einem Maximum im Beginne der Kristallisation bei 850°, die letztere einer Reihe von Haltepunkten bei 710° entspricht. Ferner hat man eine Reihe von Mischkristallen bei 0% bis 4.5% Si, eine andere bei 7.34% bis 8.3% Si. Der Mischkristall mit 7.34% Si zerfällt bei 780° bis 815° in die Mischkristalle mit 4.5% und 8.3% Si, der Mischkristall mit 8.3% Si bei 710° in den Mischkristall mit 4.5% und die Verb. $Cu_{19}Si_4$. Rudolfi. Vgl. a. die Kritik von Guertler (*Physik.-Chem. C.-B.* 4, (1907) 576) und von Bornemann (*Metall.* 4, (1907) 852), sowie die Entgegnung von Rudolfi (*Physik.-Chem. C.-B.* 5, (1908) 223); ferner Portevin (*Rev. Mét.* 5, (1908) 391, Anm.). Durch Zusammenschmelzen der Bestandteile läßt sich ein Prod., das der Verb. $Cu_{12}Si$ entspricht, erhalten. Hampe. Die mit 30% bis 40% Si erschmolzenen Prodd. enthalten freies Si, dessen Verhältnis zum gebundenen sich beim Abschrecken und beim langsamen Abkühlen nicht ändert. M. Philips (*Dissert.*, 51).

γ) *Physikalische Eigenschaften.* — Die Legierungen haben Aehnlichkeit mit Bronze, doch färbt Zusatz von Si zum Cu stärker als Zusatz von Sn oder Al, während er bei gleicher Färbung weniger als der von Sn härtet. Behrens. — Das mkr. *Gefüge* des Cu zeigt bei 0.5% Si ein grauliches Netzwerk, bei 1% ein kräftiges messinggelbes, bei 2% ähnliches wie Bronze mit 8% bis 9% Sn (nur ist die Grundmasse weißlicher und sind die Kristalle mehr gelbrot), bei 3% ähnliches wie Bronze mit 12% Sn, bei 5% wie Bronze mit 20% Sn, bei 10% Si nach Aetzung mit NH_3 oder NH_4Cl auf rötlichem oder violettem Grunde weißlichgelbe oder graulichgelbe prismatische und dickere kürzere Kristalle von Farbe und Glanz des Graphits. Behrens. — Cu mit 0.526% Si bewahrt seine *Farbe*, Hampe (*Chem. Ztg.* 16, (1892) 728); noch bis 2.5% Si, Winkler (*J. prakt. Chem.* 91, 193; *J. B.* **1864**, 208), Vigouroux (*Compt. rend.* **144**, (1907) 1214). Die Farbe wird bei 1% Si etwa gleich der des Messings. Rudolfi. Legierungen mit 1.5% bis 2% Si sind gelbrot, Hampe, wie Geschützmetall, Dick, mit 3.5% und 4.8% Si hellbronzefarben, Hampe, Sainte-Claire Deville u. Caron, mit 5% messinggelb, stark metallglänzend, Vigouroux (*Compt. rend.* 122, (1896) 318), über 5% Si graulichschwarz, Cowles u. Mabery, mit 6% Si messinggelb (vgl. aber Bruch), mit 8% Si fast silberweiß, mit 11.7% von bläulichem Stich und stark glänzend, Hampe, mit 6.25% bis 10% Si silberweiß, bei wachsendem Gehalt an Si immer mehr stahlgrau, Rudolfi, mit 12% Si rötlichweiß wie Wismut, Sainte-Claire Deville u. Caron, mit 10% bis 12% Si schön goldgelb, mit 20% bis 30% Si grau, Winkler, mit 15% Si stahlgrau, Vigouroux, mit 39% Si blauweiß glänzend. De Chalmot (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 95). — Die *Dichte* fällt regelmäßig mit zunehmendem Gehalt an Si, und zwar (auf 4° und die Luftleere reduziert):

% S	D. Gefunden.	D. Berechnet.
9.10	7.810	7.273
12.07	7.034	6.873
13.24	6.764	6.698
20.52	5.966	5.956
40.48	4.998	4.398

D. der Legierung mit 1.82% Si 8.7, Dick; mit 0.53% Si 8.870, mit 3.47% Si 8.471, Hampe; mit 39% Si 4.25, De Chalmot.

Die *Härte* nimmt mit steigendem Gehalt an Si anfangs schnell, dann sehr langsam zu. Die Legierungen mit 1.5% bis 2% Si sind erheblich härter als reines

Cu, die mit 3.66 % Si sehr hart, HAMPE, die mit 4.8 % Si etwas weicher als Eisen, härter als Bronze, SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. CARON, die mit 10 % bis 12 % Si wenig härter als reines Cu, die mit 50 % Si stahlhart, WINKLER, von 13 % Si ab sehr hart, PHILIPS (*Dissert.*, 26); die mit 39 % Si ritzen Glas. DE CHALMOT. Die Härte ist bis 5 % Si nicht viel größer als die des Cu, nimmt bis 10 % Si stark, dann bis 60 % Si langsam um ein Geringes zu, ist bei 60 % bis 99 % Si nicht wesentlich kleiner als die des Siliciums. RUDOLFI. Die Härte ist bei älteren Angaben zuweilen mit Festigkeit und geringer Abreibung verwechselt worden. Sie ist bei 2 % Si 3.1, bei 3 % Si für die Kristalle 3.0 und für die Zwischensubstanz 3.3, bei 5 % Si 3.2 und 3.4, bei 10 % Si für die graphitähnlichen Kristalle (s. oben) über 6, für die gelben Prismen 4 und für die Zwischensubstanz 4.2. BEHRENS. Abschrecken und langsames Abkühlen beeinflussen die Härte nicht wesentlich. RUDOLFI. — Absolute *Festigkeit* bei 0.53 % Si 50, bei 3.47 % Si 95.3 kg/qmm (Cu 34.6). HAMPE. — Die *Dehnbarkeit* vermindert sich mit zunehmendem Gehalt an Si. Die Legierung mit 0.53 % Si läßt sich wie reines Cu ziehen, die mit 2 % Si ist noch gut dehnbar, mit 3.66 % Si schwierig, die mit 6 % Si ist ziemlich spröde, die mit 11.7 % Si wie Glas. HAMPE. Die Legierungen mit 1 % bis 5 % Si können zu Draht gezogen werden, bei größerem Gehalte nur unter immer häufigerem Ausglühen. Sie sind von 7 % Si an nicht mehr zu sägen, von 8 % bis 100 % Si leicht zu pulvern. RUDOLFI. Die Legierung mit 5 % Si ist viel weniger spröde als Bronze mit 20 % Sn, die mit 10 % Si viel weniger als die Cu_4Sn entsprechende Bronze. BEHRENS. Die mit 5 % Si läßt sich leicht ausziehen und hämmern, die mit 10 % Si ist schwerer schmiedbar, die mit 15 % Si spröde, VIGOUROUX; die mit 4.8 % Si ist sehr dehnbar, bearbeitbar wie Fe und in der Drahtform mindestens von dessen Festigkeit, die mit 12 % Si brüchig, SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. CARON; die mit 39 % Si läßt sich leicht pulverisieren, DE CHALMOT; die mit 50 % Si zerspringt beim schwächsten Hammerschlage. WINKLER. Die nach Darst. 1) erhaltenen Legierungen α) und β) lassen sich zwischen den Fingern zerreiben. M. PHILIPS (*Dissert.*, 16). — Die Legierungen mit 0 % bis 15 % Si sind *homogen*, die mit 20 % und mehr Si nicht. VIGOUROUX. Vgl. a. Darst. 1). Der *Bruch* ist bei 3.66 % Si dicht und stark glänzend, bei 6 % Si strahlig-kristallinisch und hellgrau, bei 8 % Si muschlig, bei 11.7 % glasig, HAMPE; bei 5 % Si weißlich, bei 10 % Si hellgrau; bei 20 % und mehr Si zeigt er auf weißlicher Grundlage glänzende Blätter mit violettem Reflex, deren Zahl mit zunehmendem Gehalt an Si wächst. VIGOUROUX. Der frische Bruch der nach 1) dargestellten Legierungen α) und β) setzt sich u. Mk. aus einem gleichmäßigen Aggregat von stahlgrauen metallglänzenden Kristallflächen zusammen, das nach längerer Zeit an der Luft in ein Gemisch von weißen metallglänzenden (Si) und dazwischen gleichmäßig verteilten kupferroten Kristallen (Cu_5Si_2?) zerfällt. Der Bruch ist bei 13 % Si (γ) glatt, stahlgrau und stark metallglänzend, u. Mk. strukturlos, von kleinen Gasblasen durchsetzt; bei 12 % Si (δ) kleinmuschlig, silberweiß, u. Mk. von vielen kleinen Kristallflächen durchsetzt; bei 9 % Si (ε) grobmuschlig, silberweiß, wie stark poliert, u. Mk. von gestrickter Struktur. M. PHILIPS (*Dissert.*, 16, 26). Die Legierung mit 1.8 % Si ist rotbrüchig, DICK; die mit 3.66 % Si nicht. HAMPE.

Der lineare Ausdehnungskoeffizient von Al steigt durch Zusatz von 1.5 % bis 2 % Cu von 0.0000234 auf 0.000024. E. WILSON (*J. Inst. El. Eng.* **31**, (1902) 321; *Sc. Abstr.* 5, (1902) 489). Die Legierung mit 4.8 % Si schmilzt wie Bronze, die mit 12 % Si leichter als Silber. SAINTE-CLAIRE DEVILLE u. CARON. Im übrigen vgl. a, β) und b). — Die elektrische Leitfähigkeit der Legierung mit 0.53 % Si beträgt 28.11 %, diejenige der mit 3.47 % Si 6.5 % von der des reinen Kupfers. HAMPE. Der spez. Widerstand von reinem Al des Handels steigt durch Zusatz von 1.5 % bis 2 % Cu von 2.76 auf 3.3×10^{-6} O., der Temperaturkoeffizient fällt von 0.0040 auf 0.0030. E. WILSON. Die Legierungen leiten sehr gut. HEUSLER; COWLES u. MABERY.

δ) *Chemische Eigenschaften.* — An der Luft laufen die Legierungen mit 3.47 % und mehr Si an, HAMPE, bei geringerem Gehalte (9 und 12 %) an Si schneller als bei höherem, PHILIPS (*Dissert.*, 47); die mit 6.25 % bis 25 % Si schnell und stark, Schliffe mit viel Cu_3Si werden nach wenigen Tagen völlig rot. RUDOLFI. Bei 8 % Si ist die Reihe der Anlauffarben: hellgelb, dunklergelb, rötlich; bei 11.7 % Si zuletzt mit bräunlichem Ton. HAMPE. Der weißliche Bruch der Legierung mit 5 % Si wird an der Luft messinggelb, der hellgraue der Legierung mit 10 % Si rötlich. VIGOUROUX. Die blanke Oberfläche wird zunächst schillernd, dann gleichmäßig gelb, schnell

intensiv kupferrot, nach längerem Liegen dunkel, schwarz. Es bildet sich vielleicht ein hochbasisches Cuprosilikat (s. S. 1180, unten). PHILIPS. Diese leichte Oxydierbarkeit wird bei der Raffination des Rohkupfers benutzt. Vgl. S. 613 und unten bei ε). — Ein technisches Prod. mit etwa 20 % Si gibt mit trocknem HCl (in Diphenylamindampf) Cu und Siliciumchloroform. COMBES (*Compt. rend.* 122, (1897) 531). Die Legierung mit 39 % Si reagiert bei 200° bis 250° sehr langsam auf S, bei 270° bis 280° kann Cu völlig in Cu_2S oder CuS übergeführt werden; bei 270° bis 280° kann auch aus Legierungen, die 10 % bis 12 % Si gebunden enthalten, ein großer Teil des letzteren frei gemacht werden. DE CHALMOT (*Am. Chem. J.* 19, (1897) 871). Löst beim Schmelzen Si und Metallsilicide. Das Si wird durch Ag, Sn, Zn, Al verdrängt, die sich mit Cu legieren. Andere Metalle geben ihre Silicide oder auch Verbb. mit Si und Kupfer. LEBEAU (*Compt. rend.* 136, (1903) 231; *Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 188; *Ber. 5. intern. Kongress angew. Chem.* 1903, *Berlin* 1904, 4, 477). Die 12 %ige Legierung gibt beim Erhitzen mit Chrom Cr_3Si_2. LEBEAU u. FIGUERAS (*Compt. rend.* 136, (1903) 1329; *Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 799). Mit Mo (10 % amorphem) gibt die 50 % Si enthaltende eisenfreie Legierung im elektrischen Ofen $MoSi_2$. DEFACQZ (*Compt. rend.* 144, (1907) 1424). Bei der Temp. der elektrischen Ofen wird Si an Co gebunden. LEBEAU (*Compt. rend.* 132, (1901) 556). — Schmelzendes Gemisch von K_2CO_3, Na_2CO_3 und KNO_3 zers. leicht die Legierung mit 39 % Si. DE CHALMOT (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 95). — W. wird in der Wärme zersetzt unter Entw. von H und B. von Cu_2SiO_3, am leichtesten anscheinend von den Legierungen, die am meisten Cu_7Si_2 enthalten; die Entw. von H beginnt bei 46° bis 65° und ist gleichmäßig stark bei 70° bis 94°. Bei 48stündigem Kochen der 12 %igen Legierung mit W. nimmt sie 7.6 % ihres Gewichts an O auf. Geringe Mengen H_2SO_4 oder NH_4Cl veranlassen stärkere Entw. von H bei niedrigerer Temperatur. M. PHILIPS (*Dissert.*, 48). — Alkalilaugen greifen die Prodd. mit ca. 2.5 % Si sehr schwer oder gar nicht an. VIGOUROUX. Ueber die Einw. von wss. KOH und Na_2CO_3 auf andere Legierungen vgl. b). — HNO_3 löst die Legierung mit 2.5 % Si sehr leicht (andere Säuren schwer oder gar nicht), VIGOUROUX, die mit 6 % Si völlig, die mit 11.7 % Si bis auf wenige glänzende Flitterchen. HAMPE. Aus den Prodd. mit 20 % und mehr Si sind durch HNO_3 schwärzliche Kristalle von Si abzuscheiden. VIGOUROUX. Königswasser löst aus den 39 % Si enthaltenden Kristallen einen Teil des Cu. DE CHALMOT.

ε) *Anwendungen.* — Zur Desoxydation von Kupfer- und Bronzegüssen, als Zusatz zu Aluminiumbronze zur Erhöhung der Dehnbarkeit und Zugfestigkeit. PHILIPS. Zum Härten des Cu, zur Herst. von Gegenständen, die große Zugfestigkeit und geringe Längenausdehnung verlangen, als Zusatz zu anderen Cu-Legierungen. KROUPA.

ζ) *Analysen.* — Handelsprodukte, die 20 %, 15 % und 10 % Si enthalten sollten, hatten neben rund 80 % Cu etwa 15 %, 13 % und 10 % Si. Sie enthielten freies Si, $FeSi_2$, $MnSi_2$, Fe, Ca und zuweilen Aluminium. VIGOUROUX (*Bull. soc. chim.* [3] 35, (1906) 1234). Handelsprodukt mit 38.91 % Cu, 54.23 % Si, 6.71 % Fe, 0.12 % C bei LEFFLER (*Jernkont. Ann., Bihang* 9, (1908) 853).

b) *Bestimmte Verbindungen.* α) $Cu_{19}Si_4$. — Die Existenz ist zweifelhaft. BORNEMANN (*Metall.* 4, (1907) 852). — Aus den Komponenten, vgl. a, β). (Gef. 8.56, ber. 8.59 % Si). RUDOLFI.

β) Cu_4Si. — Aus Legierungen, die über 10 % Si enthalten, durch Alkalilauge. Man schmilzt 90 T. Cu mit 17 bis 18 T. Si in einem mit SiO_2 ausgekleideten Porzellanschiffchen in H, behandelt den weißlichen spröden König, der 4.32 % freies Si enthält, mit 5 % w. wss. NaOH, wäscht den Rückstand mit W., A. und Ae., entfernt eine etwa anhaftende kleine Menge SiO_2 durch schnelles Waschen mit verd. HFl und trocknet in H. VIGOUROUX (*Bull. soc. chim.* [3] 35, (1906) 1238; *Compt. rend.* 142, (1906) 87).— 2. Man erhitzt 81 g Cu mit 28.5 g kristallisiertem Si und 200 g Pb, Bi oder Sb 3 Stdn. auf 1200° in H im Porzellanschiff und -Rohr und schmilzt

unter denselben Bedingungen um. Bei Verwendung von Pb und Bi finden sich über einem unteren Teil des Königs, der fast reines Pb bzw. eine weißliche M. aus 95.16 % Bi und 3.28 % Cu mit 0.37 % gebundenen und Spuren von freiem Si ist, bleifreie, rötlich schimmernde Knollen von Cu_4Si mit freiem Si, und im letzterem Falle oben eine M., in der Si überwiegt. Bei Benutzung von Sb können die einzelnen Teile des Königs, dem nach dem Ausgange der Röhre zu körniges Sb vorgelagert ist, mechanisch nicht voneinander getrennt werden. VIGOUROUX (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 525; *Compt. rend.* **144**, (1907) 918). — 3. Man schmilzt Cu mit Si in den berechneten Mengen oder besser ein an Si reicheres Prod. mit Cu. LEBEAU (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 795; *Compt. rend.* **142**, (1906) 156). — 4. Durch Einw. von $SiCl_4$-Dämpfen auf Cu gegen 1200°. Man erhält zunächst ein Prod. mit weniger als 5 % gebundenem Si, das durch erneute Einw. von $SiCl_4$ auf höchstens 10 % zu bringen ist. Bei der höheren Temp. des elektrischen Ofens entstehen bei niedrigeren Tempp. unbeständige Gleichgewichte, so daß man nur bei sehr schneller Abkühlung an Si reichere Prodd. erhält. VIGOUROUX (*Bull. soc. sci. phys. Bordeaux*, Juli 1901; erwähnt *Compt. rend.* **141**, (1905) 890). — Weiß, nach dem Umschmelzen in H silberweiß, stark glänzend, mit zahlreichen kristallinen Streifen. Wird schnell blaßgelb und ziegelrot. Hart, spröde, leicht im Mörser zu pulvern. Annähernde D.° des ersten Prod. 7.48, des zweiten 7.58. VIGOUROUX. Auf dem Bruche zinnweiß, stark glänzend, feinkörnig. Die blasige Beschaffenheit des Handelsprodukts verschwindet beim Umschmelzen nicht vollkommen. BEHRENS. Von muschligem Bruch. Schmp. gegen 850°. LEBEAU. Hat nicht den glasähnlich muschligen Bruch des Cu_4Sn. BEHRENS. Cl greift unter Rotglut an. W. entwickelt Wasserstoff. VIGOUROUX. HNO_3, HCl bei Ggw. von $KClO_3$ und wss. NH_3 lösen vorzugsweise Cu, nur h. wss. KOH zieht den siliciumreichen Gemengteil aus. BEHRENS. Verd. HNO_3, selbst 1 %ige, zers., namentlich bei gelindem Erwärmen, leicht vollständig; konz. wirkt ebenso. VIGOUROUX. HNO_3 wirkt auf die gepulverte Verb. zuerst sehr heftig; bald läßt die Wrkg. nach; es hinterbleibt ein schwärzlich glitzernder Rückstand, der gelatinöse H_2SiO_3, graphitähnliche graue glänzende Körner von kristallisiertem Si und einzelne messinggelbe Blättchen enthält. BEHRENS. Verd. k. HFl, HCl und H_2SO_4 greifen kaum an, färben aber ausgesprochen rot. Auch konz. HFl und h. konz. HCl wirken schwach. H. konz. H_2SO_4 färbt sich leicht blau und scheidet SiO_2 ab. Königswasser wirkt schon in der Kälte; in der Hitze verzögert das auf unangegriffenem Cu_4Si sich abscheidende Si die Rk. Ein Gemisch von HNO_3 und HFl zers. völlig, wobei das SiO_2 verloren geht. Alkalilaugen greifen auch in der Hitze sehr schwach an; doch bedecken sich schon bei lange fortgesetztem Kochen mit 5 %ig. wss. NaOH die Körner des Cu_4Si mit einer schmutziggrauen Masse. VIGOUROUX.

	VIGOUROUX.								
	nach 1)			2) bei Ggw. von Pb		Bi		Sb	
Cu	89.96	89.35	89.60						
Si	10.04	9.50	9.45	10.25	10.1	11.45	11.34	9.13	10.22
Cu_4Si	100.00	98.85	99.05						

Die Zahlen unter 2) sind aus den Analysenresultaten nach Abzug des freien Si (s. oben) berechnet. VIGOUROUX.

γ) Cu_7Si_2. — Ist vielleicht ein Gemenge. GUERTLER (*Metall.* **5**, (1908) 185). Vgl. dazu RUDOLFI (*Metall.* **5**, (1908) 257). Die nach a, *α*, 1) dargestellte Legierung *δ*) ist fast die reine Verb. PHILIPS. — 1. Man erwärmt die nach a, *α*, 1) erhaltene Legierung *β*) mit 20 %ig. wss. KOH 5 Stdn. auf dem Wasserbade, wodurch nicht nur das freie Si, sondern auch ein Teil des gebundenen gelöst wird, filtriert die bläuliche Lsg. von dem schwarzen Rückstand ab, wäscht von letzterem die blaue Schicht mit verd. NH_3 fort und trocknet bei 100°. Dasselbe Ergebnis liefern alle freies Si enthaltenden Legierungen. M. PHILIPS (*Dissert.*, 31). — 2. Ebenso verhalten sich gegen KOH die nach

a, α, 1) dargestellten Legierungen γ) und δ), die freies Cu enthalten. Die Legierung ε) gibt neben Cu_7Si_2 freies Cu. PHILIPS. — 3. Man behandelt die nach a, α, 1) erhaltene Legierung α) mit konz. Lsg. von Na_2CO_3 7 Stdn. auf dem Wasserbade. PHILIPS (*Dissert.*, 34). — 4. Man schüttelt 2.5 g der nach a, α, 1) erhaltenen Legierung δ) oder ε) als feines Pulver 8 Min. mit 200 ccm k. HNO_3, D. 1.4, gießt in 5 l schwach alkal. gemachtes W., wäscht den Rückstand, behandelt ihn mit 10 %ig. w. KOH, wäscht und trocknet bei 100°. PHILIPS (*Dissert.*, 45). — Ueber die physikalischen Eigenschaften vgl. a, γ). Die folgenden Angaben beziehen sich auf die Legierung δ) (vgl. oben). NH_4Cl in sd. konz. Lsg. löst Cu und Si als SiO_2. Aus 0.6 g werden in 10 Stdn. gelöst 0.1055 g Cu und 0.0409 g Si. Die Legierung wird unter Gasentwicklung intensiv kupferrot und liefert eine kaum merklich gefärbte Lsg. KCN in w. konz. Lsg. löst vollständig, 0.6 g in 7 Stdn. auf dem Wasserbade bis auf Spuren SiO_2. Es entsteht wohl erst durch das W. Silikat, aus dem sich Cu als komplexes Cyanid, SiO_2 unter Begünstigung durch das entstandene KOH als solches löst. In der Kälte findet keine Einw. statt. $CuO,4NH_3$ und mit NH_3 übersättigte Lsg. von $CuCl_2$ zers. in der Wärme. Nach der Länge der Zeit geht durch $CuO,4NH_3$ weniger oder mehr Cu in Lsg. Das ammoniakalische $CuCl_2$ wirkt in 5 Tagen in der Kälte nicht, dreistündiges Digerieren auf dem Wasserbade löst 26.84 % des Cu und 12.46 % des Si. Ammoniumcupri- und -ferrichlorid sowie $HgCl_2$ zers. glatt unter Zurücklassen von SiO_2. Bei der Verwendung als Anode in 10 %ig. H_2SO_4 löst sich bei nicht zu starkem Strom Cu rascher als es sich an der Kathode abscheidet; die Anode bedeckt sich mit SiO_2, das weitere Lsg. hindert; der Gehalt der Anode an Cu ändert sich nicht. Letzteres tritt auch bei der Elektrolyse einer alkal. Kaliumtartrat-Lsg. ein; die Lsg. des Cu an der Anode erfolgt erst nach 4 Tagen und hält gleichen Schritt mit der Abscheidung. Auch die nach a, α, 1) dargestellte Legierung ε) ändert ihr Gewicht nicht bei der Verwendung als Anode in 30 %ig. Essigsäure und in 10 %ig. Lsg. von Kaliumchlorid. M. PHILIPS (*Dissert.*, 37).

		PHILIPS. nach (1)						
		a)			b)			
Cu	88.685	88.387	88.41	88.38	88.39	88.49	88.33	88.41
Si	11.315	11.613	11.59	11.62	11.61	11.51	11.67	11.59
Cu_7Si_2	100.000	100.000	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

	PHILIPS. nach (2)				nach (3)
	a)		b)		
Cu	88.86	88.75	88.47	88.64	88.48
Si	11.14	11.25	11.53	11.36	11.52
Cu_7Si_2	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

1, a) aus Legierung β); 1, b) aus α); 2, a) aus γ); 2, b) aus δ). PHILIPS.

δ) Cu_3Si. — Aus dem Komponenten, vgl. a, β). (Gef. 12.8, ber. 12.95 % Si). RUDOLFI.

ε) Cu_5Si_2. — Ist wahrscheinlich in allen ersten Schmelzen der nach a, α, 1) dargestellten Legierungen vorhanden, aber nicht isolierbar. PHILIPS (*Dissert.*, 35). Die Legierung γ) nähert sich in ihrer Zus. sehr dieser Verb., so daß sie zur Feststellung der Eigenschaften benutzt werden konnte. P. — Schmp. 775°. Läuft bei längerem Liegen an der Luft rot an unter B. von hochbasischem Cuprosilikat. Zers. W. schon unter 100°. Vgl. auch a, γ) und a, δ). Beim Erhitzen mit trocknem NH_4Cl im Tiegel bei 250° zers. unter B. von SiO_2 und leicht oxydierbarem CuCl. $(NH_4)_2SO_4$ zers. bei niedrigerer Temp. unter B. von SiO_2, $CuSO_4$ und wenig $CuSO_3$. HNO_3 und HCl zers.; durch gleiche Mengen der verd. Säuren (1 : 1) werden in 15 Stdn. in der Kälte durch HNO_3 99.56, durch HCl 8.09 % gelöst. In der Kälte wirkt H_2SO_4 nicht, beim Kochen nur konz. Beim Erwärmen mit HFl verflüchtigt sich viel Si und wird die Verb. intensiv rot; jedenfalls entsteht durch Einw. der zunächst gebildeten Einzelfluoride aufeinander $SiFl_4,2CuFl$; bei längerem Stehen an feuchter Luft wird die rote Farbe dieser Verb. stellenweise blau, wohl

durch B. von $SiFl_4,CuFl_2,6H_2O$. Durch ein warmes Gemisch von HNO_3 und HFl wird Si völlig verflüchtigt. Br oxydiert zu grünem Silikat, reines Br unter W. unter Erhitzung bis zum Sieden, Bromwasser nach längerem Schütteln allmählich. Stark verd. Lsg. von $KMnO_4$ wird nach längerer Zeit entfärbt, schneller bei Ggw. von H_2SO_4. Wss. CrO_3 wird beim Erhitzen in Ggw. von etwas H_2SO_4 schnell reduziert; auch angesäuerte w. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ oxydiert. Philips (*Dissert.*, 58, 55).

		Philips.	
Cu	84.845	85.88	85.24
Si	15.155	14.12	14.76
Cu_5Si_2	100.000	100.00	100.00

Die Zahlen sind aus denen, die bei Analyse der nach a, α, 1) dargestellten Legierungen α) und β) erhalten wurden, berechnet als Verhältnis des Cu zum gebundenen Si nach Abzug des an Fe gebundenen Siliciums. Philips (*Dissert.*, 24). Andere Zahlen a. a. O., 20.

ζ) Cu_2Si. — Ist eine chemische Verb., da das Si in ihm viel leichter oxydiert wird als freies Si, das Cu sich nicht in Hg, in verd. Säuren leichter als freies Cu löst. De Chalmot (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 438). Vgl. dagegen unter a, β). — 1. Erhitzt man ein überschüssiges Gemenge von Sand und Holzkohle in Ggw. von Cu im elektrischen Ofen, so entstehen Kristalle von der anscheinenden Zus. Cu_2Si_3, die aber durch Königswasser unter Abscheidung von Si zers. werden, also aus Cu_2Si bestehen, dem Si und Cu beigemengt sind, so daß die drei Körper in jenen Kristallen und im elektrischen Ofen im Gleichgewicht sind. De Chalmot (*Am. Chem. J.* 19, (1897) 118). — 2. Erhitzt man Gemenge von Cu mit 10 % Si im Kohlentiegel im elektrischen Ofen so lange, bis das überschüssige Cu völlig verflüchtigt ist, so erhält man bei rechtzeitiger Unterbrechung und sehr langsamem Abkühlen in dem König Kristalldrusen dieser Verb. Vigouroux (*Compt. rend.* 122, (1896) 318; *Ann. Chim. Phys.* [7] 12, (1897) 186). — Stahlgraue oder weißliche metallglänzende Kristalle, sehr hart und spröde; wird an der Luft allmählich rötlich. $D.^{18}$ 6.9. Vigouroux. Zerfällt bei der Temp. des elektrischen Lichtbogens teilweise (vgl. oben). Geschmolzenes Cu_2Si wird von Sn oder Sb nicht angegriffen. Zn scheidet kristallisiertes Si ab und verbindet sich mit dem Cu. Es wird vom Si abgeschieden: eine Spur, wenn auf 100 T. Cu 28 T. Zn zugegen sind, 16.4 % Si bei 51 T. Zn, 45.2 % bei 103 T., 87.5 % bei 148 T., 91.4 % bei 173 T., 94.9 % bei 195 T. Die abgeschiedenen Mengen Si werden um so größer, je mehr freies Cu das Silicid enthält. De Chalmot. Vgl. a. unter a, δ). Ll. in geschmolzenem Cu, löst viel Si und scheidet es beim Erkalten in Lamellen aus. Halogene greifen unter Erglühen an, Fl schon bei gewöhnlicher Temp., Cl unter Rotglut, die übrigen darüber. Reiner und trockner O und Luft geben beim Erhitzen unter Rotglut Silikat, feuchte Luft in der Kälte. Trockner HCl gibt nahe Rotglut sehr leicht $CuCl_2$ und Siciliumchloroform; entsprechende Verbb. liefern die anderen Halogenwasserstoffe. Wasserdampf wird bei Rotglut reduziert. Säuren, auch verdünnte, wirken im Anfange stark, verd. HFl nur schwach. KOH-Lsg. schwärzt. Schmelzende Alkalikarbonate, allein oder mit Nitraten, zers. das feine Pulver völlig. Vigouroux.

		Vigouroux.		De Chalmot.		
Cu	81.82	81.90	81.95	84.29	85.95	82.61
Si	18.18	18.00	18.25	15.71	14.05	17.39
Cu_2Si	100.00	99.90	100.20	100.00	100.00	100.00

Die Zahlen sind aus Analysen der nach 1) dargestellten Legierungen berechnet, unter der Annahme, daß Fe als FeSi, Ca als $CaSi_2$ in ihnen vorhanden ist, und nach Elimination des freien Si. Die Analysen gaben: Cu 43.83, 60.32, 57.40; Gesamt-Si 55.67, 39.14, 41.53; freies Si 47.00, 28.61, 27.50; Fe 0.50, 0.67, 0.42, Ca —, —, 1.08 %. De Chalmot. Die meisten Zahlen stimmen besser auf Cu_5Si_2. Philips.

B. *Kupfersilikate.* — Ueber die Färbung von Glasflüssen durch Cu_2O und CuO siehe weiter unten (J auf S. 1184) und die entsprechenden Verbb. — a) *Cuprosilikate.* — Ein *hochbasisches Cuprosilikat* bildet sich wahrscheinlich bei Einw. von feuchter Luft auf Siliciumkupfer (vgl. S. 1177). Läßt man die nach A, a, α, 1) dargestellte Legierung δ) 8 Tage

an feuchter Luft liegen, schlägt dann die schwarze Oxydationsschicht an 4 Seiten ab und löst die übrigen Teile, indem man das an den freigelegten Stellen mit einem Platindraht umwickelte Stück als Anode in alkal. Kaliumtartrat-Lsg. 8 Tage lang der Einw. eines schwachen elektrischen Stromes aussetzt, so geben die zu Boden gefallenen Teile nach dem Waschen mit A. und Ae. und Trocknen 77.47, 79.43 % Cu; 12.13, 11.47 % Si, woraus sich 10.40, 9.10 % O berechnen, während $2Cu_2O,SiO_2$ 18.454 % O verlangt. M. Philips (*Dissert.*, 47). — Die *Kupferschlacken* sind Cuprosilikate. Eine von Zarman u. Mac Caleb (*Am. Chem. J.* **11**, 30; *J. B.* **1889**, 2621) untersuchte mit 47.5 % Cu_2O und 38 % SiO_2 bestand aus einer sehr hellgelben Grundmasse eines sehr sauren Silikats und darin ausgeschiedenen roten Kriställchen von Cu_2O.

b) *Cuprisilikate.* α) *Allgemeines.* — Mischt man 0.1-mol. Lsgg. von Na_2SiO_3 und $CuSO_4$ in wechselnden Mengen und filtriert, so erhält man

angewandte Mol.		gefunden im Filtrat
CuO	SiO_2	% der angewandten Menge SiO_2
3.00	1.00	31.87 (kupferhaltig)
2.24	1.00	14.40 (33.10 % CuO) (sauer)
1.12	1.00	1.24 (kupferfrei, nach längerem Stehen sauer)
1.00	1.00	3.35; 4.75; 4.03; 3.40 (kupferfrei)
1.12	2.00	26.37 (kupferfrei)
1.00	2.00	43.83; 40.00 (kupferfrei).

Eine Lsg., in der $Na : SiO_2 = 1:1$ ist, gibt beim Verhältnis $CuSO_4 : Na_2Si_2O_5 = 1:1$ im Filtrat 4.47 % der angewandten Menge SiO_2, bei 1 : 0.983 aber 3.24 %, analog den obigen Ergebnissen. Die Ndd. sind hellblau, so lange $CuSO_4$ nicht überschüssig ist; andernfalls werden sie mit zunehmender Menge $CuSO_4$ grünlicher. Nach einiger Zeit erscheinen u. Mk. neben den blauen amorphen Teilen schöne grüne Kristalle, wahrscheinlich von basischem Cuprisulfat. Alle Ndd. sind auch alkalihaltig. Beim Trocknen an der Luft geben die amorphen Ndd. harte hornartige Brocken, die beim Zerreiben hellblau bleiben, beim Erhitzen unter Verlust von W. grün und schließlich schwarz werden. Im zugeschmolzenen Rohr bildet sich die blaue Farbe nicht zurück. Bei andauerndem Kochen unter der Lauge ändern die Ndd. die Farbe nicht, werden aber gelatinöser. H_2S und Säuren zers. L. in starker Alkalilauge zu dunkelblauen Flüssigkeiten. Jordis u. Hennis (*J. prakt. Chem.* [2] 77, (1908) 240). — Na_2SiO_3-Lsg. gibt mit Cuprisalzen einen grünblauen Nd., der seine Farbe auch beim Kochen behält. Fuchs. Na_2SiO_3 fällt $Cu(NO_3)_2$-Lsg. reichlicher als NaOH. Walcker. In einer Lsg. von $CuSO_4,4NH_3$ gibt K_2SiO_3 einen Nd. mit 21.7 % CuO, 54.3 % SiO_2, 23.5 % H_2O, Summe 99.5. Hausmann (*J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 157). Das durch Fällung erhaltene bläulichgrüne Prod. wird technisch verwendet, Barth (*D. R.-P.* 167 934 (1904)); das aus Malachit und Wasserglas-Lsg. entstehende ist für Mineralmalerei nicht brauchbar. Keim (*Mineral-Malerei, Wien* **1881**, 61). — Ueber Säulenbildung beim Einwerfen von $CuSO_4$-Kristallen in Lsgg. von Alkalisilikat vgl. Dollfus (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1148). — L. in konz. wss. KOH. Löw (*Z. anal. Chem.* **9**, (1870) 463). Unl. in Pyridin. J. Schroeder (*Rkk. von Metallsalzen in Pyridin, Dissert., Giessen* **1901**, 20).

β) $15CuO,12SiO_2,5H_2O$. — Vielleicht das basische Metasilikat $Cu_7(Cu,OH)_8H_2(SiO_3)_{12}$. — Natürlich als *Plancheit* in Mindouli am französischen Congo in dunkelblauen feinfaserigen Krusten mit warziger Oberfläche oder in blaßblauen Sphärolithen aus locker zusammenhängenden Nadeln oder in hellblauen bis 4 cm langen Fasern. Optisch positiv, etwas stärker doppelbrechend als Dioptas, pleochroitisch. Säuren greifen schwer an. Pisani fand 59.20 % CuO, 37.16 SiO_2, Spuren FeO, 4.50 H_2O. Lacroix (*Compt. rend.* **146**, 722; *C.-B.* **1908**, I, 1946).

γ) $CuSiO_3$. γ¹) Wasserfrei. — Ist vielleicht ein *Neocyan* genanntes Sublimationsprodukt vom Vesuv. Scacchi (*Spettatore di Vesuvio e dei Campi Flegrei* **1887**; *Z. Kryst.* **5**, (1881) 600).

γ²) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Nach Rammelsberg (*Z. d. geol. Ges.* **20**, (1868) 536; *Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., *Leipzig* **1875**, II, 440) CuH_2SiO_4. — Natürlich als *Dioptas.* — Trigonal rhomboedrisch; $\alpha = 111°42'$. (a : c = 1 : 0.5342). Kurz prismatische Kristalle von m{10$\bar{1}$} mit r{11$\bar{1}$}; zwischen r und m finden sich, oft nur als Streifung ausgebildet, Rhomboeder 3. Stellung. (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$1) = 84°33½'. Vollkommen spaltbar nach r{100}. Breithaupt. Vgl. a. Credner (*Jahrb. Miner.* **1839**, 401); Kokscharoff (*Bull. Acad. Pétersb.* **9**, 240). Glasglänzend, smaragd- bis schwärzlichgrün. — D. 3.27 bis 3.35, Härte 5. — Bleibt bis gegen 400° umgeändert, verliert beim Glühen 11.59 % H_2O. Das geglühte braunschwarze Pulver zieht kein W. an. Rammelsberg. Das neben H_2SO_4 getrocknete Pulver verliert bei 100° 0.52 % H_2O, bei 300° bis 310° im Luftstrom noch 2.46 %, den Rest bei Rotglut. Kraut (vorige Aufl. ds. Handb. 3, 690). — L. in wss. NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ blau; KOH greift nicht an. Damour (*Ann. Chim. Phys.* [3] **10**, (1844) 485; vgl. a. *Ann. Min.* [3] **12**, (1837) 241; *J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 351).

	Berechnet von Rammelsberg.		Hess.	Lührs.	Damour.
CuO	79.4	50.44	48.89	50.27	50.15
SiO_2	60	38.12	36.60	38.65	36.60
H_2O	18	11.44	12.29	10.81	11.60
CuH_2SiO_4	157.4	100.00	97.78	99.73	98.35

Hess (*Pogg.* **16**, (1829) 360) fand außerdem 2% FeO, Damour 0.38% FeO. Lührs bei Kraut. Analyse auch bei Vauquelin (*ds. Handb.*, 4. Aufl., **3**, 435).

γ³) *Mit* 2 (*oder auch mehr*) *Mol.* H_2O. — Auf einer Kollodiumhaut, die Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$ und K_2SiO_3 trennt, bilden sich, untermischt mit Kristallen von blauem $Cu(OH)_2$, schiefe Prismen mit doppelter Strahlenbrechung. Becquerel (*Compt. rend.* **78**, 1081; *J. B.* **1874**, 132). — Natürlich als *Chrysokoll*, *Kupfergrün*, *Berggrün*, *Kieselkupfer* oder *Kieselmalachit*. Spangrün, oft sehr bläulich, bei Ggw. von Fe pistazgrün; gewöhnlich kryptokristallinisch, mit bläulichgrauen Interferenzfarben, Lindgren u. Hillebrand (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **18**, (1904) 453); in traubigen, nierenförmigen oder kugligen Massen, als Ueberzug und Anflug, derb und eingesprengt. Auf der Lava des Aetna. Freda (*Gazz. chim. ital.* **14**, 339; *J. B.* **1884**, 1955). D. 2 bis 3, Härte 2 bis 4. $D.^{23.3}$ 2.4, Härte etwa 3.5. Lovisato (*Atti dei Linc.* [5] **12**, (1903), II, 81). — Das häufig als Gemenge von Chrysokoll mit $Fe(OH)_3$ betrachtete *Kupferpecherz* ist vielleicht Ferrocuprisilikat (s. dieses). Vgl. a. unten.

	Berechnet von Rammelsberg.		Von Kobell.	Freda.
CuO	79.4	45.27	40.00	44.43
SiO_3	60	34.21	36.54	35.41
$2H_2O$	36	20.52	20.20	18.72
$CuSiO_3,2H_2O$	175.4	100.00	96.74	98.56

Von Kobell (*Pogg.* **18**, (1830) 254) fand außerdem 3.10% Gangart + Fe_2O_3, Freda Spuren von CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3. — Vgl. a. Beck (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **36**, (1863) 111); Bowen (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 8, (1849) 118); Pellegrini (*Gazz. chim. ital.* **9**, 293; *J. B.* **1879**, 1213); Rammelsberg (*Z. d. geol. Ges.* **6**, (1854) 677); Rimatori bei Lovisato (*a. a. O.*); Scheerer (*Pogg.* **65**, (1845) 289).

Andere Varietäten enthalten wohl 3 Mol. H_2O (nach Rammelsberg 4 Mol.).

	Berechnet von Rammelsberg.		Nordenskiöld.	Hermann.
CuO	79.4	37.56	37.31	40.81
SiO_2	60	28.38	31.45	31.94
$4H_2O$	72	34.06	31.18	27.25
$CuSiO_3,4H_2O$	211.4	100.00	99.94	100.00

Nordenskiöld (*Rammelsberg's Handb.*) fand außerdem 0.40% FeO. Hermann bezeichnet die von ihm untersuchte Varietät als *Asperolith*.

Mehr oder weniger Cu kann durch Al isomorph vertreten werden. So fand Field (*Phil. Mag.* [4] 22, (1861) 361) in einem Mineral aus Coquimbo 39.50% CuO, 4.97 Al_2O_3, 2.52 F_2O, 28.21 SiO_2, 24.52 H_2O; Santos (*Chem. N.* **36**, 167; *J. B.* **1877**, 1310) in einem aus Utah 26.03 CuO, 10.78 Al_2O_3, 37.19 SiO_2, 25.76 H_2O, Lindgren u. Hillebrand in einem aus Arizona 34.90 CuO, 3.80 Al_2O_3, 31.65 SiO_2, 26.30 H_2O, 3.35 nicht Bestimmtes. — Ueber den *Pilarit* vgl. unter M (S. 1185).

Kupferblau hat nach Plattner 45.5% Cu, ist nach G. Rose ein Gemenge mit Malachit. — *Demidovit*, ein blauer Ueberzug auf Malachit, jedenfalls ein Gemenge von Cuprisilikat und Cupriphosphat, hat 33.14% CuO, 5.73 P_2O_5, 31.55 SiO_2, 20.47 H_2O neben etwas MgO und Al_2O_3. Nordenskiöld (*Verh. Petersb. miner. Ges.* 1857/58; *Rammelsberg's Handb.*). — Ueber Kieselkupfer im Gemenge mit Langit und Cupriarsenophosphat vgl. Story-Maskelyne u. Flight (*J. Chem. Soc.* [2] **10**, (1872) 1052). — *Kupferpecherz* (vgl. S. 1184 unter D) ist [soweit nicht Ferrocuprosilikat (vgl. oben) vorliegt] wohl ein Gemenge von $CuSiO_3$ mit $FeSiO_3$ oder Brauneisenstein. Rammelsberg.

δ) $3CuO,4SiO_2,13H_2O$. — Ein *Kieselkupfer* von der Jvanhoe-Grube, Arizona, enthielt 33.22% CuO, 34.08 SiO_2, 31.65 H_2O; D. 2.3, Eustis u. Mallet (*Chem. N.* **48**, 109; *J. B.* **1883**, 1879); eins von Gila County, Arizona: 30.28 CuO, 31.58 SiO_2, 28.71 H_2O, neben 6.27 Al_2O_3, 0.84 Fe_2O_3, 2.22 Mn_2O_3; D. 2.04, Robertson (*Chem. N.* **50**, (1884) 209); eins aus New Jersey 35.1 CuO, 35.4 SiO_2, 28.5 H_2O. Berthier.

ε) $CuO,2SiO_2$. *Mit* 1, 2½ u. 4 *Mol.* H_2O. — Der Formel mit 1 Mol. H_2O entspricht wohl die Varietät des Kieselkupfers, Hutchings (*Chem N.* **36**, 18; *J. B.* **1877**, 1310) mit 39.15% CuO, 46.45 SiO_2, 7.99 H_2O. — 2½ Mol. H_2O: Domeyko (*Miner.* **1879**) mit 25.5 CuO, 52.2 SiO_2, 16.7 H_2O; Jannettaz (*Bull. soc. franç. minér.* **9**, (1886) 211) mit 31.1 CuO,

49.1 SiO_2, 18.0 H_2O; STÜBEL (*Blum's Pseudom.* 1863, 260) mit 26.35 CuO, 49.73 SiO_2, 19.36 H_2O. — 4 Mol. H_2O: KITTREDGE (bei RAMMELSBERG) mit 27.97 CuO, 40.09 SiO_2, 24.73 H_2O.

ζ) $2CuO,7SiO_2,2H_2O$. — Blaugrünes hartes glasglänzendes *Kupfergrün* aus Mexiko hatte 24.95 u. 25.69 % CuO, 67.07 u. 66.25 SiO_2, 5.82 u. 6.13 H_2O. HUTCHINGS (*a. a. O.* u. *Chem. N.* **34**, 141; *J. B.* **1876**, 1245).

C. *Cuprisilikat-Ammoniak.* $CuO,2SiO_3,2NH_3$. — Der stark basische grüne Nd., den Alkalisilikat in Cuprisalz-Lsgg. erzeugt, färbt sich unter wss. NH_3 blau, während sich ein großer Teil des CuO löst. Der blaue Rückstand, der in NH_3-Gas neben CaO zu trocknen ist, ist ein fast geschmackloses amorphes wasserfreies Pulver. SCHIFF (*Ann.* **123**, (1868) 38).

			SCHIFF.
CuO	80	34.2	
$2SiO_2$	120	51.3	51.7
$2NH_3$	34	14.5	15.0
$CuO,2SiO_3,2NH_3$	234	100.0	

D. *Siliciumkupferfluoride.* a) *Siliciumcuprofluorid.* $SiFl_4,2CuFl$. — Kupferrot, dem CuFl (S. 884) ähnlich. Verhält sich wie dieses an feuchter Luft. Schmilzt bei höherer Temp. und entwickelt unter Kochen $SiFl_4$. BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 199). — Der Kupferkessel bedeckt sich bei Darstellung (1) von b, β) mit einer dünnen, roten, festhaftenden Rinde, wohl von a). STOLBA.

b) *Cuprisilicofluorid.* $CuSiFl_6$. α) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Kristallisiert bei etwa 50°. Monoklin prismatisch; a : b : c = 0.7604 : 1 : 0.5519; β = 105°37'. Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, o{111}, w{11̄1}. Rechtwinklige Prismen durch Vorherrschen von b u. c oder Tafeln nach c. (111) : (11̄1) = *42°0'; (11̄1) : (1̄1̄1) = *53°0'; (001) : (111) = 36°18'; (001̄) : (111̄) = 47°30'; (100) : (111̄) = 66°0'. Isomorph mit $SnFl_4,CuFl_2,4H_2O$. Hinterläßt beim Glühen 32.67 % Oxyfluorid. (Gef. 23.08 % Cu; ber. 22.88). MARIGNAC (*Ann. Min.* [5] **15**, 264; *J. B.* **1859**, 108). Vgl. a. GROTH (*Chem. Kryst.* I, **1906**, 554).

β) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — 1. Kristallisiert aus der Lsg. von CuO in H_2SiFl_6 bei freiwilligem Verdunsten, BERZELIUS, aus der von $CuCO_3$ bei 10° bis 22°, STOLBA (*J. prakt. Chem.* **102**, 7; *J. B.* **1867**, 299), oder wenn man die ziemlich konz. Lsg. abkühlt. MARIGNAC. STOLBA erhitzt H_2SiFl_6 im Kupferkessel, fügt $CuCO_3$ allmählich hinzu, filtriert die etwas eingedampfte Lsg. von abgeschiedenem SiO_2, verdampft das Filtrat bis fast zur Trockne, wäscht die Kristallmasse mit wenig W., löst in W. und verdunstet in Platinschalen oder in mit Paraffin ausgegossenen Glas- oder Porzellangefäßen im Exsikkator. — 2. Man verdünnt die durch Einleiten von $SiFl_4$ in 98 %ig. A. bereitete Lsg. mit 3 bis 4 Vol. abs. A., trägt gefälltes schwarzes Cuprihydroxyd in Anteilen ein, läßt die allmählich entstehende Verb. sich absetzen und wäscht einige Male mit A. Bei größerem Ueberschuß von CuO bildet sich gleichzeitig ein in W. unl. grünes basisches Salz. Im großen kann man $SiFl_4$-Alkohol mit 10 Vol. W. verdünnen, fein geriebenen und zuvor mit HNO_3 oxydierten Kupferhammerschlag einschütten und unter öfterem Umschütteln mehrere Wochen stehen lassen. Dann bleibt das erzeugte SiO_2 fast ganz beim CuO. KNOP u. WOLF (*C.-B.* **1861**, 898; *J. B.* **1861**, 207). — 3. Man kocht 1 Mol. $BaSiFl_6$ mit der Lsg. von 1 Mol. $CuSO_4$, fügt nach $^1/_4$-stündigem Kochen noch etwas $BaSiFl_6$ hinzu (weil $BaSO_4$ stets einige Proz. $BaSiFl_6$ mit niederreißt) und verfährt mit dem Filtrat nach (1). STOLBA; BALBIANO (*Gazz. chim. ital.* **14**, (1884) 81). — 4. Aus fein verteiltem Cu und $Fe_2(SiFl_6)_3$ oder H_2SiFl_6 + PbO_2. BETTS (*Electrochem. Ind.* **3**, (1905) 142). — Blaue durchsichtige Rhomboeder und Säulen. BERZELIUS. Trigonal. α = 110°34'. (a : c = 1 : 0.5395.) Hexagonales Prisma a{101̄} mit r{100}, selten {111̄} und {21̄1̄}. (100) : (010) = *54°30'. Unvollkommen spaltbar nach a. MARIGNAC. Brechungsindices TOPSÖE u. CHRISTIANSEN (*Ann. chim. phys.* [5] **1**, (1874) 1). — $D._{19}^{19}$ 2.1576, STOLBA, D. 2.207, H. TOPSÖE, 2.222, GASSNER (*Ber.* **40**, (1907) 2373). Densitätszahl dividiert durch D. = 26 bis 29. GROSHANS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 4, (1885) 236). — Die Kristalle verwittern an der Luft, BERZELIUS, MARIGNAC, unter Verlust von 2 Mol. H_2O, indem sie hellblau und undurchsichtig werden. BERZELIUS. Sie verwittern sehr rasch an trockner Luft, werden aber an feuchter Luft

ebenso schnell naß und zerfließen endlich völlig. STOLBA. — Anhaltend (über 24 Stunden) auf 100° erhitzt, verliert das Salz allmählich bis 14.5 % H_2O; bei 125° in 4 Stunden 56.3 % H_2O und $SiFl_4$; der Rückstand löst sich nicht mehr vollständig. STOLBA. Bei starkem Glühen bleiben 29.25 % Rückstand (wahrscheinlich Oxyfluorid). MARIGNAC. Verliert bei 80° bis 90° 2 Mol. H_2O, zerfällt bei höherer Temp. in CuO, $CuFl_2$, $SiFl_4$, HFl und H_2O. Absorbiert bei 14° 43 % bis 44 % NH_3 unter B. von $CuO,CuFl_2,4NH_3,H_2O$ (siehe S. 886). BALBIANO. — Ll. in Wasser. BERZELIUS. 1 T. Salz löst sich bei 17° in 0.428 T. W.; bei 20° in 17.5 bis 17.9 T. 62 %ig. A., in 150 T. 85 %igem und in 617 T. 92 %igem. Ueber die D. der Lsgg. siehe a. a. O. STOLBA. Aus der gesättigten Lsg. in schwachem A. scheidet sich beim Erwärmen oder bei Zusatz von überschüssigem Salz oder von stärkerem A. ein schweres blaues Oel ab, das $CuSiFl_6$, W. u. A. in wechselnden Verhältnissen enthält. Durch größeren Zusatz von starkem A. entsteht beim Schütteln ein lichtblaues wasserärmeres Salz (gef. 32.23 % H_2O; ber. für $2CuSiFl_6,11H_2O$ = 32.84). Die gesättigte Lsg. des ursprünglichen Salzes stäubt während des Verdampfens im Wasserbade fortwährend Salz aus. Selbst die stark konz. Lsg. greift erst beim Eintrocknen das Glas an. STOLBA. Zn oder Fe scheiden aus der Lsg. zuerst Cu ab, dann aber tritt Entw. von H ein, die auf Zers. des $SiFl_4$ deutet. KNOP u. WOLF. — Unl. in Pyridin. J. SCHROEDER. — Setzt man 8 Aeq. der Verb. zu der unvollständigen Lsg. von frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ in der äquivalenten Menge von wss. CrO_3, so erhält man (vgl. a. $CuCrO_4$) eine klare Lsg., aus der sich beim Verdampfen Kristalle dieser Verb. im Gemisch mit wenigem basischen Chromat absetzen. BRIGGS (*Z. anorg. Chem.* 56, (1908) 251).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		MARIGNAC.	STOLBA. Mittel.	BALBIANO.
Cu	63.5	20.26	20.17	19.68	20.03
Si	28	8.93		} 32.30	} 44.91
4Fl	76	24.24			
2Fl	38	12.12			
$6H_2O$	108	34.45		35.90	
$CuSiFl_6,6H_2O$	315.5	100.00			

BERZELIUS nimmt 7, STOLBA 6 ½ Mol. H_2O im Salze an. Richtig sind 6 Mol. BABLIANO.

γ) Wird $SiFl_4$ in alkoh. Lsg. mit 8 Vol. W. verdünnt, auf 50° bis 60° erwärmt, und dann gefälltes schwarzes Cuprihydroxyd eingetragen, so lange es sich löst, so gibt die filtrierte Lsg. mit $Ba(C_2H_3O_2)_2$ einen von $BaSiFl_4$ ganz verschiedenen Nd. Wendet man CuOH statt $Cu(OH)_2$ an, so erhält man dieselbe Lsg. unter Abscheidung von Kupfer. W. KNOP (*C.-B.* **1861**, 583 u. 903; *J. B.* **1861**, 839).

E. *Basisches Cuprikarbonatsilikat.* — Natürlich als *Kupferpecherz* oder *Melanochalcit* mit 76.88 % Cu, 7.87 CO_2, 7.80 SiO_2, 7.71 H_2O; außerdem 0.41 ZnO, 0.07 FeS_2. G. A. KOENIG (*Am. J. sci. Sill.* [4] **14**, (1902) 404). Andere Erze enthalten viel Mn, besonders als MnO_2 (z. B. 21.2 %) und ZnO (z. B. 8.4 %) neben weniger Cu (28.6 %). LINDGREN u. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **18**, (1904) 455). Vgl. aber S. 1182.

F. *Natriumcuprisilikat.* — In dem gefällten Salz $Na_6Cu_{17}H_{40}Si_{27}O_{94}$ wird CuO bei Rotglut durch H völlig reduziert. SIMMONDS (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1452).

G. *Baryumcuprisilikat.* — 1. Durch Erhitzen von SiO_2 mit Verbb. des Ba und Cu (mit oder ohne Zusatz von Flußmitteln, thonigen Substanzen, Metalloxyden oder Glasmassen) bis zum Schmelzen oder Fritten erhält man Mineralfarben. So liefern 30 T. SiO_2, 49 T. $BaCO_3$ und 20 T. CuO bei einstündigem Erhitzen auf 1050° ein violettstichiges Blau; 375 T. SiO_2, 265 T. $BaCO_3$, 70 T. CuO, 42 T. $NaHCO_3$ bei 1200° geschmolzen und noch 1 Stde. auf 1000° gehalten, ein reines Blau. LE CHATELIER (*D. R.-P.* 112761 (1899); *Z. angew. Chem.* **1900**, 820). Vgl. a. J). — Zusammenschmelzen von $BaSiO_3$, SiO_2 und $CuSiO_3$ liefert mißfarbige Massen. Ein durch Fällung erhaltenes Doppelsilikat ist bläulichgrün, wie die Verbb., in denen Ba durch Sr oder Ca ersetzt ist. BARTH (*D. R.-P.* 167934 (1904)).

H. *Calciumhaltiges Siliciumkupfer.* — Wird ein Gemisch von SiO_2, C und CaO (oder einem anderen Flußmittel) durch einen Strom von 240 A. und 20 bis 30 V. erhitzt, so schmilzt es und gibt bei der Elektrolyse mit Cu-Kathode eine Legierung mit 43.52 % Cu und 51.51 % Si, die auch größere Mengen CaO enthält. DE CHALMOT (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 95).

J. *Calciumcuprisilikat und Natriumcalciumcuprisilikat.* — Die Alten erzeugten einen blauen keramischen Farbstoff (*Aegyptischblau*), der nach VITRUVIUS von VESTORIUS erfunden ist und erhalten wird, wenn man aus einem Gemisch von SiO_2, Na_2CO_3, CaO und Kupferfeilspänen mit wenig W. Kugeln formt und diese bis zum Schmelzen und Blauwerden

erhitzt. Nach FOUQUÉ (*Compt. rend.* **108**, (1889) 325) ist Na_2CO_3 nur Flußmittel und wird besser durch K_2SO_4 ersetzt, das auch fehlen kann. Vorteilhaft arbeitet man mit basischen Gemischen und reinigt das Prod. durch HCl; CaO läßt sich nicht durch MgO ersetzen. Ein Prod. antiker Herkunft enthielt 21.3% CuO, 14.3% Ca, 63.7% SiO_2, neben 0.6% Fe_2O_3, war also fast reines $CaO,CuO,4SiO_2$. Es bildet azurblaue quadratische Blättchen, D. 3.04; wird über lebhafter Rotglut verändert unter B. von Cu_2O in Dendriten, $CaSiO_3$ in Prismen und einem hellgrünen Glase, das bei rötlicher Weißglut mit Cu_2O Aventurin (siehe S. 704) bildet, während $CaSiO_3$ verschwindet; wird von den meisten Agentien (z. B. sd. H_2SO_4, $(NH_4)HS$) nicht verändert; ll. in wss. HFl. — DE FONTENAY (*Dingl.* **213**, (1874) 84) fand im Aegyptischblau 2.83% Na_2O, 8.35 CaO, 2.36 $Fe_2O_3+Al_2O_3$, 16.44 CuO, 70.25 SiO_2. — LE CHATELIER (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 521) gibt folgende Formeln: dunkelblaue Kugel 0.06 Na_2O, 0.46 CaO, 0.48 CuO, 3.1 SiO_2; blaßblaue Kugel 0.07 Na_2O, 0.51 CaO, 0.42 CuO, 2.04 SiO_2; intensiv blauer künstlicher Lapis, 0.10 Na_2O, 0.54 CaO, 0.36 CuO, 2.5 SiO_2; schmutzigblaugrüne Vase 0.07 Na_2O, 0.50 CaO, 0.42 $CaO,3SiO_2$. Das erste Prod. begann sich bei 1000° zu schwärzen, das zweite und dritte waren bei 1050° unverändert. Für die Herst. ist die beste Mischung 1 T. Na_2CO_3, 25 T. $CaCO_3$, 19 T. CuO, 66 T. SiO_2. Das Prod. wird blaßblau, intensiv durch Vergrößerung der Kristalle, wenn man es zerreibt, wieder brennt und dies mehrere Male wiederholt. In zwei Operationen erhält man ein intensives Blau, wenn man jenem Gemisch beim ersten und zweiten Brennen je eine Portion eines blauen Glases nach der Formel 0.67 Na_2O, 0.33 CuO, $4SiO_2$ zusetzt. Beim letzten Brand dürfen 900° bis 1000° nicht überschritten werden.

K. *Siliciumhaltige Aluminiumbronze.* — 1. Man erhitzt in einem Graphittiegel ein Gemenge von 20 T. Al und 80 T. K_2SiFl_6 zwei Stunden lang auf Stahlschmelzhitze und gießt in geschmolzenes Cu, so daß eine Legierung mit 90% Cu, 9% Al, 1% Si entsteht. DE SUSINI u. LANGLOIS (*Franz. P.* (1895)) bei GUILLET (*Rev. Mét.* **2**, (1905) 586). — 2. Man reduziert Thon bei Ggw. von Cu im elektrischen Ofen. E. H. u. A. H. COWLES. — Im Gefüge von Kupferaluminium mit 8% Al treten durch 2% Si anstelle der dünnen Blättchen oktaedrische Kriställchen im gestrickten Netzwerk. Das faserige Gefüge von Kupferaluminium mit 10% Al wird bei den Legierungen mit 10% Al und 2% bis 3% Si zu einem aus kleinen Kristallen zusammengesetzten Netzwerk mit Rosetten und Kreuzen in rosenkranzähnlich gefügten Polygonen. Die graugelbe Legierung mit 3% Si ist (vielleicht infolge Auftretens einer Verb.) wohl die härteste bekannte Kupferlegierung, die äußerst schwer zu feilen ist. Härte 5 bis 6 (Grundmasse 4.2, Kristalle 4.9 bis 5.3); einzelne Stellen der körnig-kristallinischen Bruchflächen ritzen Feldspat. Die Legierung mit 2% Si und 10% Al ist messinggelb; Härte 3.8 in der Grundmasse; 4.5 in den Kristallen. BEHRENS (*a. a. O.*, 123). — Weiß und spröde, wenn der Gehalt an Al und Si über 10% beträgt. Ist er (zu gleichen Teilen) 2 bis 6%, so ist die Legierung fester als Geschützmetall, sehr zähe und oxydiert sich nicht beim Erhitzen an der Luft. Die Legierung mit 2% bis 3% Si und 10% Al ist eine der festesten. J. W. RICHARDS (*Aluminium*, 3. Aufl., *Philadelphia* **1896**, 570). Si erhöht die Festigkeit der Aluminiumbronze, aber auf Kosten der Dehnbarkeit, REGELSBERGER; Zahlen bei TETMAYER (*Mitt. Materialpr.-Anst. Zürich*; *St. u. Eisen* **21**, (1901) 811). Eine Legierung von Cu mit 2.5% Al und mit Si ist besonders zähe, nutzt sich wenig ab und ändert ihr Vol. bei verschiedenen Tempp. wenig, läßt sich sehr gut gravieren und mit dem Stichel bearbeiten. CHEM. FABRIK SCHERING (*Eisen u. Metall* **1885**, 114; *Dingl.* **270**, (1888) 213).

L. *Aluminiumcuprisilikat.* — Ist gefällt rein grün. BARTH.

M. *Calciumaluminiumcuprisilikat.* $CaAl_6Cu_5Si_{12}O_{39},24H_2O$. — Natürlich als *Pilarit.* Lichtgrünlichblaue Varietät des Chrysokolls (S. 1179). D. 2.62. KRAMBERGER (*Z. Kryst.* **5**, (1880) 260).

		KRAMBERGER.
CaO	2.92	2.5
Al_2O_3	16.09	16.9
CuO	20.74	19.0
SiO_2	37.61	38.6
H_2O	22.57	21.7
$CaAl_6Cu_5Si_{12}O_{39},24H_2O$	99.93	98.7

Kupfer und Chrom.

I. Kupferchrom. — 1. Man schmilzt die beiden Bestandteile zusammen; bei 1700°. HINDRICHS (*Z. anorg. Chem.* **59**, (1908) 420). Das Cr kann vorher elektrolytisch mit Cu überzogen werden. PLACET (*Engl. P.* 202 (1896); ELECTROMETALLURGICAL Co. (*D. R.-P.* 89348 (1896)). Oder man schlägt Cr auf Cu elektrolytisch nieder und erhitzt. PLACET (*Engl. P.* 203 (1896)). Die Erhitzung wird im elektrischen Ofen ausgeführt. Statt Cr oder Cr und Cu kann ein Gemenge der Oxyde mit C verwendet werden. SOC. NÉO-MÉTALLURGIE MARBEAU, CHAPLET & Co. (*Engl. P.* 7847 (1895)); HAMILTON u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 151). — 2. Man reduziert ein Gemenge der Oxyde durch hineingepreßtes Na. HULIN (*Engl. P.* 27543 (1902)). — 3. Die Oxyde werden durch Al reduziert. H. GOLDSCHMIDT (*Ann.* **301**, (1898) 25); H. GOLDSCHMIDT u. VAUTIN (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1898) 545). Man nimmt ein Gemenge von scharf getrocknetem Cr_2O_3, $K_2Cr_2O_7$ und CuS. $K_2Cr_2O_7$ beschleunigt die Rk. Mengenverhältnisse der Bestandteile, die 5% Cu und 95% Cr entsprechen, geben mit 60% Ausbeute eine Legierung mit 10% Kupfer. HINDRICHS. — 4. Elektrolytisch fällt Cu mit Cr zusammen, wenn bei 1 ccm HNO_3, D. 1.43, auf je 0.25 g Metall und bei rotierender Anode D_{qdm} über 3 A. steigt. ASHBROOK (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1285). — Cu und Cr sind in flüssigem Zustande wenig ineinander löslich. HINDRICHS. Geschmolzenes Cu nimmt bis 0.5% Cr auf, MOISSAN (*Compt. rend.* **119**, (1894) 185; **122**, (1896) 1302), siedendes bis 1.6% Chrom. BINET DE JASSONNEIX (*Compt. rend.* **144**, (1907) 915). Die eutektische Konzentration liegt unterhalb 0.5% Cr. Der Schmp. des Cu wird durch 0.5% Cr um 8° auf 1076°, der Schmp. des Cr durch Cu um 80° erniedrigt. Von 0.5% bis 80% Cr ist nur ein Haltepunkt bei 1075°. Die Haltezeiten werden mit wachsendem Gehalt an Cr kleiner. Die Existenz von Mischkristallen ist nicht sicher zu entscheiden. Die Legierungen mit 80% und 90% Cr geben bei 1470° deutliche Haltepunkte. Cu und Cr bilden oberhalb ihrer Schmpp. eine recht beständige Emulsion, in der bei der Abkühlung erst Tröpfchen von Cr, dann von Cu kristallisieren. HINDRICHS. — Eine Legierung mit 10% Cr ist graurot und härter als Kupfer. H. GOLDSCHMIDT. Für Legierungen mit 7% Verunreinigungen (nach (1)) ist D. 8.3. HAMILTON u. E. F. SMITH. Einige Tausendstel Teile Cr erhöhen sehr die Härte und Zähigkeit des Cu; 0.5% bis 20% geben (auch mit Messing, Neusilber usw.) Legierungen, die annähernd die Bruchfestigkeit des Stahls und große Druckfestigkeit haben, gegen hohe Temp., Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähig sind. ELECTROMETALLURGICAL Co.

II. Kupfer, Chrom und Sauerstoff. A. *Kupferchromite.* a) *Cuprochromit.* Cu_2O,Cr_2O_3. — 1. Beim Glühen von $3CuO,CrO_3$ im Tiegel durch die reduzierende Wrkg. der Verbrennungsgase. Man zieht mit HCl aus. PERSOZ (*Ann. Chim. Phys.* [3] **25**, (1849) 283; *Compt. rend.* **53**, (1861) 71). Vgl. b, ε). — 2. Man erhitzt 4 Mol. der Verb. b, δ) mit 3 Mol. CuO (oder das käufliche braune Cuprichromat) in O auf mehr als 900° und trennt durch HNO_3, D. 1.4, von überschüssigem CuO. L. u. P. WÖHLER (*Z. physik. Chem.* **62**, (1908) 445). S. auch b, ε). — Bleiglänzende dreieckige Tafeln, anscheinend Oktaeder, u. Mk. zuweilen rot im reflektierten, grün im durchfallenden Lichte. FRIEDEL (bei PERSOZ **1861**). Stahlblaue dreieckige Blättchen, gepulvert graugrün, bei starkem Glühen infolge Sinterns wieder stahlblau. D. 5.237. Ist in O nur über 875°, in Luft nur über 770° beständig. Nimmt bei 1020° unter einem Druck von 1087 mm O nicht auf. Unl. in HNO_3, D. 1.4. Ein Gemisch von konz. HNO_3 und $KClO_3$ oxydiert schwer zu Chromsäure. L. u. P. WÖHLER. — Die katalytische Wrkg. auf die B. von SO_3 steigt mit der Temp. ohne Maximum; die Kurve ist geradlinig, wenn das Material gesintert ist, sonst tritt infolge geringer Sinterung ein Bogen auf; im Anfang der Kurve kann durch Aufrauhung der Katalysator-Oberfläche infolge der Gasreaktion eine geringe Verbesserung eintreten. L. WÖHLER, PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER (*Z. physik. Chem.* **62**, (1908) 650).

		L. u. P. WÖHLER.
Cu	43.0	42.9
Glühverlust in H	5.4	5.3
Cr_2O_3	51.6	51.5
Cu_2O,Cr_2O_3	100.0	99.7

b) *Cuprichromite.* *α*) $14CuO,Cr_2O_3$. — Man glüht das Salz $7CuO,CrO_3,5H_2O$. Aus 2 Mol. entweichen $3O+10H_2O$ (ber. 15.27, gef. 15.79, 14.80%). M. ROSENFELD (*Ber.* **13**, (1880) 1475).

β) $7CuO,Cr_2O_3$. — Man glüht das Salz $7CuO,2CrO_3,5H_2O$. Aus 1 Mol. entweichen $3O+5H_2O$ (ber. 16.30, gef. 16.36, 16.39, 16.65%). M. ROSENFELD (*Ber.* **13**, (1880) 1474).

γ) $4CuO,Cr_2O_3$. — Beim Glühen verlieren 2 Mol. von $6CuO,Cr_2O_3,CrO_3$ unter Schwarzfärbung 3 At. O und 18 Mol. H_2O (ber. 20.80; gef. 21.08, 21.30%). M. ROSENFELD (*Ber.* **12**, (1879) 959).

δ) $5CuO,4Cr_2O_3$. — Durch Glühen des käuflichen Cuprichromats. Das gebildete CuO wird in HNO_3 gelöst. L. WÖHLER, PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER. Am besten wird in O auf 650° bis 700° erhitzt. Das in CO_2 bei 400° entstehende feine Pulver läßt sich nicht filtrieren. L. u. P. WÖHLER. — Schwarzes Pulver. Geht bei etwa 1000° unter Abspaltung von Cr_2O_3 in a) über; beim Erkalten wird wieder O aufgenommen unter B. eines Gemenges von $CuCrO_4$ und CuO. L. u. P. WÖHLER. — Wirkt als Katalysator bei B. von SO_3 besser als die kristallisierten Chromite; die Temp.-Kurve hat einen deutlicheren durch Sinterung hervorgerufenen Knick. L. WÖHLER, PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER.

	Berechnet.	L. u. P. WÖHLER. Gefunden.
Cu	31.6	31.8
Glühverlust in H	7.9	7.8

ε) CuO,Cr_2O_3. — 1. Man erhitzt $3CuO,CrO_3,2H_2O$ in der Muffel (vgl. a)) zur Rotglut (über 870°, L. u. P. WÖHLER) und zieht den Rückstand wiederholt mit HCl aus. PERSOZ. — 2. Man erhitzt Verb. a) in O unterhalb 870° und behandelt mit HNO_3. Cu_2O,Cr_2O_3 nimmt 1 At. O auf, worauf sich 1 Mol. CuO von den 2 Mol. abspaltet. In HNO_3 lösten sich 21.7% CuO, ber. 21.5%. Die Darst. ist langwierig, weil bei der quantitativen Oxydation die letzten Reste O schwer aufgenommen werden. Auch aus Verb. D, b) (S. 1191). L. u. P. WÖHLER. — 3. Man fällt mehr als 1 Mol. $Cu(OH)_2$ auf 1 Mol. $Cr(OH)_3$ aus der Lsg. der Sulfate durch Na_2CO_3, wäscht gut, glüht in O bei 700° und behandelt mit verd. Säuren. L. u. P. WÖHLER; L. WÖHLER, PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER. — 4. CuO und Cr_2O_3 schlagen sich in inniger Verb. auf der Haut nieder, wenn man mit Lsg. von basischem Chromichlorid gerbt und mit wss. $CuO,4NH_3$ nachbehandelt. C. H. BOEHRINGER SOHN (*D. R.-P.* 199569 (1906)). — 5. Man erhitzt $CuCl_2$ mit $K_2Cr_2O_7$ auf Rotglut, wäscht mit sd. W. und entfernt freies CuO durch Chlorwasserstoffsäure. GERBER (*Bull. soc. chim.* [2] 27, (1877) 437). — Bläulichschwarzes, PERSOZ, schwarzes kristallinisches Pulver. GERBER. Amorph nach (3), kristallisiert nach (2). L. u. P. WÖHLER. Zers. sich bei 1000° äußerst langsam. L. u. P. WÖHLER. Nicht durch konz. HCl, PERSOZ, GERBER, aber durch Schmelzen mit KNO_3 angegriffen, PERSOZ. Unl. in verd. Säuren; wird beim Erhitzen durch SO_2 nicht angegriffen. L. u. P. WÖHLER. Erhitzt man im molekularen Gemenge mit CuO, so beginnt in der Luftleere die Entw. von O bei etwa 600° und erreicht bei 875° den Druck einer Atmosphäre; und zwar

Θ	779	819	833	840	848	860	878°
p	176	322	410	440	512	615	795 mm Hg

Wärmeumsatz 38 Kal. für 850°. L. u. P. WÖHLER. — Verhält sich als Katalysator bei der B. von SO_3 ähnlich wie Cu_2O,Cr_2O_3. Die Temp.-Kurve verläuft nahezu geradlinig, wenn die Substanz vor der Benutzung als Katalysator längere Zeit auf 950° erhitzt wird. L. WÖHLER, PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER. Besonders gut ist die Wrkg. des gefällten Gemisches von $Cu(OH)_2$ und $Cr(OH)_3$, F. WÖHLER u. MAHLA (*Ann.* 81, (1852) 255), wohl wegen der feinen Verteilung des schon bei dunkler Rotglut entstehenden CuO,Cr_2O_3. L. WÖHLER, PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER.

	Berechnet von Jörgensen u. Gerber.		Persoz.		Gerber.
CuO	79.5	34.28	33.44	33.39	34.0
Cr_2O_3	152.4	65.72	66.80	66.76	66.0
CuO,Cr_2O_3	231.9	100.00	100.24	100.15	100.0

	L. u. P. Wöhler. Berechnet	Gefunden nach 2)	3)
Cu	27.4	27.3	27.3
O im CuO	6.9	6.75	6.8

ζ) $CuO,3Cr_2O_3$. — Man glüht Verb. C (unten). (Gef. 32.31 und 30.60 % Verlust, ber. 31.56). M. Rosenfeld (*Ber.* 12, (1879) 958).

B. *Cuprichromitchromat.* $6CuO,Cr_2O_3,CrO_3,9H_2O$. — Versetzt man eine gesättigte Lsg. von CuCl in wss. NaCl mit überschüssigem K_2CrO_4, so entsteht sofort ein schwarzer dichter Nd., der sehr bald gelbgrün wird. Nach vollständigem Waschen wird bei 110° getrocknet. — Gelbgrün. Wird beim Erhitzen schwarz und geht in A, b, γ) über. Unl. in W., l. in HNO_3, H_2SO_4, wss. Chlorwasserstoff. M. Rosenfeld (*Ber.* 12, (1879) 958).

			Rosenfeld.			
6Cu	380.4	42.67	42.60	42.45	42.67	41.84
3Cr	157.2	17.64	18.69	17.49	18.24	
12O	192	21.53				
$9H_2O$	162	18.16	17.54	17.39	18.14	
$6CuO,Cr_2O_3,CrO_3,9H_2O$	891.6	100.00				

CrO_3 ber. 11.26; gef. 10.84, 10.97 %. M. Rosenfeld.

C. *Cupriperchromat-Chromoxyd.* $CuCr_4O_9,Cr_2O_3,12H_2O$. — Man versetzt eine konz. Lsg. von CuCl in wss. $Na_2S_2O_3$ mit wss. $K_2Cr_2O_7$. Erwärmen beschleunigt die Ausscheidung des Nd. — Dunkelbraunes amorphes Pulver. Erhitzen gibt A, b, ζ). Unl. in W. und H_2SO_4, l. in HNO_3 und wss. Chlorwasserstoff. M. Rosenfeld (*Ber.* 12, (1879) 957).

			Rosenfeld.			
Cu	63.4	8.07	8.60	8.37		
6Cr	314.4	40.00	39.16	40.19		
12O	192	24.44				
$12H_2O$	216	27.49			28.58	27.6
$CuCr_6O_{12},12H_2O$	785.8	100.00				

Wahrscheinlich ist in $H_2Cr_4O_9$ der H durch Cu vertreten. M. Rosenfeld.

D. *Cuprichromate.* a) *Basisch.* — Es scheint zweifelhaft, ob die grünen Farben, die aus $CuSO_4$, $K_2Cr_2O_7$ und Kreide, Juch (*J. prakt. Chem.* 29, (1843) 204), oder NH_3, Leykauf (*J. prakt. Chem.* 22, (1841) 448) dargestellt werden, überhaupt wesentliche Mengen CrO_3 enthalten. Vgl. a. unter γ). — $K_2Cr_2O_7$ fällt in wss. Lsg. Cuprisalze nicht, Moser, wenn nicht ein bedeutender Ueberschuß an NH_3 vorhanden ist, Garrigues (*J. Am. Chem. Soc.* 20, (1898) 508), wenn nicht KOH zugegen ist, Knop (*Ann.* 70, (1849) 52). Vgl. auch b) und VI, A, b) (S. 1198). Je nach der Menge des KOH ist der Nd. erst rotbraun, dann grünlichgelb, darauf grün und geht schließlich in blaues $Cu(OH)_2$ über. M. Rosenfeld (*Ber.* 13, (1880) 1473). — Beim Erhitzen der Lsg. von $CuCr_2O_7$ mit $CuCO_3$ entstehen basische Salze von wechselnder Zus. Vgl. unten. J. Schulze. — Die folgenden Salze α) und β) sind nach dem Referenten des *J. B.* 1880, 331 wahrscheinlich Gemenge von γ) mit $Cu(OH)_2$.

α) $7CuO,CrO_3,5H_2O$. — Man gießt in 50 ccm der Lsg. von 5.8 g $CuSO_4,5H_2O$ das Gemisch der Lsgg. von 1.5 g K_2CrO_4 in 50 ccm und 3 g KOH in 100 ccm oder das Gemisch der Lsgg. von 1.137 g $K_2Cr_2O_7$ in 50 ccm und 3.43 g KOH in 150 ccm, wäscht den grünlichgelben Nd. mit h. W. und trocknet bei 100°, wodurch er dunkelbraun mit einem Stich ins Grüne wird. Fällt man bei 80°, so hat der Nd. sofort die Endfarbe. — Geht beim Erhitzen in $4CuO,Cr_2O_3$ über. M. Rosenfeld. Vgl. a. VI, A, b) auf S. 1198.

	Berechnet.	Rosenfeld. Gefunden.		
CuO	74.48	73.61	73.51	
CrO_3	13.45	13.37	12.91	13.47

β) $7CuO,2CrO_3,5H_2O$. — Man wendet bei α) statt 3 bzw. 3.43 g KOH 2.25 g in 75 ccm bzw. 2.68 g in 125 ccm an. [Im Original sind für die K_2CrO_4-Lsg.

500 ccm angegeben; dies ist augenscheinlich ein Druckfehler. P.] — Gelb. Geht beim Erhitzen in $7CuO,Cr_2O_3$ über. M. ROSENFELD.

	Berechnet.	ROSENFELD. Gefunden.	
CuO	65.65	65.78	65.90
CrO_3	23.71	23.00	23.00
H_2O	10.64	9.56	

Die von ROSENFELD ausgesprochene Ansicht, daß KNOP's Kaliumsalz VI, A, b) die Zus. *α*) oder *β*) gehabt haben müsse, ist irrig, da durch das Waschen mit h. W. Zers. eintritt. P.

γ) $3CuO,CrO_3,2H_2O$. — 1. K_2CrO_4 gibt mit neutralen Cuprisalzen einen gelbbraunen, nach dem Trocknen kastanienbraunen Nd., VAUQUELIN, von $K_2O,3CuO,3CrO_3,2H_2O$, GERHARDT (*J. Pharm.* [3] 12, (1847) 57), FREESE (*Pogg.* **140**, (1870) 242), der an sd. W. viel $K_2Cr_2O_7$ abtritt. GMELIN. Daher erhält man durch Vermischen kochender Lsgg. und wiederholtes Auskochen mit W. reines $3CuO,CrO_3,2H_2O$. MALAGUTI u. SARZEAU (*Ann. Chim. Phys.* [3] 9, (1843) 434). Es ist gleichgültig, ob Cuprisalz (*α*) oder K_2CrO_4 (*β*) überwiegt. GRÖGER (*Monatsh.* 24, (1903) 484; *Ber. Wien. Akad.* [II] **113**, (1903) 155). Vgl. a. $K_2O,4CuO,4CrO_3,3H_2O$ (S. 1197). Man tropft die $CuSO_4$-Lsg. in das kochende sehr überschüssig bleibende K_2CrO_4; der Nd. ist nach wiederholtem Auskochen mit W. frei von K und SO_3, aber enthält bei gleichen Mol. von K_2CrO_4 und $CuSO_4$ oder bei überschüssigem $CuSO_4$ Schwefelsäure. FREESE. Wäscht man den, je nach der Konzentration der Lsgg. braungelben oder kermesrotbraunen Nd. mit kaltem W. bis zum farblosen Ablaufen des Filtrats und trocknet bei 100°, so hat der Nd. (a) obige Zus. Man tröpfelt in eine Lsg. von 2 g K_2CrO_4 in 500 ccm W. konz. $CuSO_4$-Lsg. (vgl. VI, A, b), gießt nach dem Absetzen des lichtgelben Nd. die Fl. ab, wäscht oft durch Dekantieren mit k. W., saugt ab und trocknet (b). Beim Waschen wird der Nd. dichter und braungelb; das Waschwasser enthält anfangs auch $CuSO_4$. M. ROSENFELD. Na_2CrO_4 fällt aus der Lsg. von $CuCl_2$ sofort diese Verb., wenn man z. B. 10 ccm der Lsg. von 85.3 g $CuCl_2,2H_2O$ in 1 l mit 5 ccm der Lsg. von 81.1 g Na_2CrO_4 in 1 l kurze Zeit durchschüttelt, sofort absaugt, zehnmal k. W. durchsaugt, an der Luft dann bei 100° trocknet (*γ*). Bei größeren Mengen wird der grünlichbraungelbe Nd. braun, auch bei Berührung mit der Mutterlauge, zuletzt dauernd rostbraun unter B. von Prodd., die reicher an CrO_3 sind. Diese entstehen auch aus 1 Vol. obiger Lsg. von $CuCl_2$ und 2 Vol. der Lsg. von Na_2CrO_4, gehen aber (*δ*) bei vollständigem Waschen mit sd. W. wieder in diese Verb. *γ*) über. GRÖGER. Man versetzt $CuSO_4$-Lsg. mit einer k. oder w. Lsg. von $(NH_4)_2CrO_4$. Neben dem braungelben Nd. ist in Lsg. immer $CuCr_2O_7$, das erst durch NH_3 in $3CuO,CrO_3$ übergeht. BALBIANO (*Atti dei Linc.* 1888 a, 597; *Gazz. chim. ital.* 18, 195; *J. B.* 1888, 597). Es entstehen zuerst Ammoniumdoppelsalze (vgl. F), die durch Waschen mit sd. W. in diese Verb. *γ*) übergehen. GRÖGER. — 2. Man mischt wss. $K_2Cr_2O_7$ mit überschüssiger konz. Lsg. von $CuSO_4$, fügt so viel wss. KOH zu, daß $K_2Cr_2O_7$ gerade in K_2CrO_4 verwandelt wird, wäscht und trocknet. M. ROSENFELD. — 3. Man behandelt $Cu(OH)_2$ oder kocht CuO mit wss. $K_2Cr_2O_7$ und kocht wiederholt mit W. aus, wodurch K völlig entfernt wird. FREESE (*a. a. O.*, 87). Man wäscht bis zum farblosen Ablaufen mit W. (das Waschwasser enthält kein Cu) und trocknet bei 100°; der Nd. enthält dann K nur in Spuren. M. ROSENFELD. Vgl. a. Verb. VI, E (S. 1199). — 4. Man behandelt $CuCO_3$ mit nicht überschüssigem wss. CrO_3 (vgl. a. Darst. (2) und (3) von b)), BÖTTGER, und kocht wiederholt mit W. aus, oder behandelt die eingetrocknete Lsg. von $Cu(OH)_2$ in wss. CrO_3 mit Wasser. FREESE. $CuCO_3$ bräunt sich und entwickelt erst beim Erwärmen CO_2. Haftet H_2SO_4 dem CrO_3 an, so enthält auch der Nd. Sulfat. FREESE. — 5. Man kocht die Lsg. von $CuCrO_4$ anhaltend und den zimmtbraunen Rückstand wiederholt mit neuen Mengen Wasser. J. SCHULZE (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 152, 150). — 6. Durch Kochen der Lsg. von $3CuO,CrO_3$,

$10NH_3$ (s. dieses). Dröge. — 7. Fällt gleichzeitig mit $BaSO_4$ nieder, wenn man $BaCrO_4$ (nicht, wenn man $PbCrO_4$) mit wss. $CuSO_4$ 3 Tage bei 30° bis 35° digeriert, und läßt sich dem Nd. durch NH_3 entziehen, durch Neutralisieren mit HNO_3 wieder aus der Lsg. fällen; auch gibt die über dem Nd. stehende Fl., die auf 3 Mol. CrO_3 2 Mol. CuO enthält, beim Neutralisieren mit NH_3 einen dunkelbraunen Nd. desselben Salzes. Viefhaus (*J. prakt. Chem.* **88**, 431; *J. B.* **1863**, 277). Also ist: $7CuSO_4 + 7BaCrO_4 = 3CuO,CrO_3 + 4CuO,6CrO_3$. Jörgensen (vorige Aufl. ds. Handb. **3**, 697). Vgl. a. Darst. (2) von c).

Gelblichbrauner, Freese, schokoladenbrauner Nd., Malaguti u. Sarzeau, grünlichbraungelber (flechtengelber) flockiger Nd., bei 100° getrocknet amorph, Gröger; von der Farbe des Satinockers. M. Rosenfeld. Verliert bei etwa 260° sein W. und wird dunkelbraun, fast schwarz; der Rückstand verhält sich gegen Säuren wie das wasserhaltige Salz und nimmt erst bei längerem Stehen neben W. die 2 Mol. H_2O wieder auf. Freese. Verliert bei 170° kein W., bei Rotglut 17.02 % O + H_2O (ber. 16.2) oder 7.9 % O und 9.6 % H_2O (ber. 6.41 u. 9.61). Vgl. A, b, ε). Persoz. — Ll. in verd. HNO_3 und mit grüner Farbe in Ammoniak. Malaguti u. Sarzeau. Unl. in flüssigem Ammoniak. Gore (*Proc. Roy. Soc.* 21, (1873) 140). Wss. KOH und NaOH entziehen CrO_3 völlig. Böttger (*Beitr.* 2, 77). — P bildet beim Kochen mit Cuprichromat [diesem Salz?] Cu, Kupferphosphid und $CrPO_4$; die grüne saure Lsg. enthält H_3PO_3, H_3PO_4 und Chromiphosphat. Slater (*Chem. Gaz.* **1853**, 329; *J. B.* **1853**, 322). — Kann zur Best. des S in organischen Stoffen dienen. Otto (*Z. anal. Chem.* **7**, (1868) 117).

	Berechnet von Jörgensen.		Malaguti u. Sarzeau (1).	Persoz. (1) Mittel.	Freese. (1)	(3)	(3)	Schulze. (4)	(5)
3CuO	238.5	63.65	62.51	63.65	63.55	63.47	63.49	63.51	61.94
CrO_3	100.2	26.74	20.31	26.71	27.24	27.26	26.62	26.20	28.02
$2H_2O$	36	9.61		9.60	9.47			SO_3 0.75	10.03
$3CuO,CrO_3,2H_2O$	374.7	100.00		99.96	100.26				99.99

	Berechnet.	Gefunden. Balbiano. (1)		Gröger. (1 α)	(1 β)	(1 γ)	(1 δ)	Rosenfeld. (1 a)	(1 b)	(3)
CuO	63.58	63.19	63.79	62.68	62.93	63.52	62.86	63.40	63.14	63.31
CrO_3	26.80		27.40	28.03	27.45	26.42	27.01	27.31	27.62	27.29

Malaguti u. Sarzeau gaben, da sie den ganzen, zu 17.2 % gefundenen Glühverlust als W. annahmen, die Formel $4CuO,CrO_3,5H_2O$. Persoz und später Freese stellten obige Zus. fest. — Die analysierten Ndd. waren bei 100° getrocknet. Gröger.

b) *Neutral.* $CuCrO_4$. — Der endotherme Verlauf der B. ist wahrscheinlich. L. u. P. Wöhler. — 1. Man erhitzt $Cu(OH)_2$ mit überschüssiger Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ im geschlossenen Rohr auf 220°. J. Schulze. Entsteht (α) beim Kochen von $Cu(OH)_2$ mit der Lsg. von $K_2Cr_2O_7$. Prud'homme u. Binder (*Bull. soc. chim.* [2] **37**, (1882) 195). So bilden sich basische Salze. J. Schulze. Das Gemisch gleicher Vol. kalt gesättigter Lsgg. von $K_2Cr_2O_7$ und $CuSO_4$ scheidet bei freiwilliger Verdunstung anfangs hauptsächlich Sulfate in hellgrünen Kristallen, dann gelbgrüne, grüne und blaugrüne, und schließlich eine dunkelbraune zerfließliche, überwiegend CrO_3 enthaltende M. aus, oder es werden Mischkristalle nach sehr wechselnden und unbestimmten Verhältnissen erhalten. Brügelmann (*Ber.* **15**, (1882) 1840; *C.-B.* **1882**, 527; **1883**, 471; *Kristallisation, Leipzig* **1884**). Zunächst scheidet sich etwas $CuCrO_4$, dann $K_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$, hierauf $CuSO_4,5H_2O$, dessen dunkelgrüne Kristalle etwas CrO_3 und K_2O enthalten, und zu Schluß ein schwärzliches Prod. aus. Marignac (*Arch. phys. nat.* [3] **11**, 399; *Bull. soc. chim.* [2] **41**, 541; *Ber.* **17**, 2831; *J. B.* **1884**, 4). Beim Eindringen von $CuSO_4$-Lsg. in Leimgallerte, die $Na_2Cr_2O_7$ enthält, bildet sich eine ölartige Fl. aus Cuprichromatleim mit Oberflächenspannung und entstehen unter deren Einfluß Röhren mit Anschwellungen, Blasen u. ä. Quincke (*Ann. Phys.* [4] **11**, (1903) 459). — 2. Die Lsg. von 3 g $CuCO_3$ (69 % CuO) in der Lsg. von 2.4 g CrO_3 in 20 ccm W. wird nach dem Aufhören der Entw. von CO_2 im geschlossenen Rohr 2 bis 3 Stdn. auf 200° erhitzt. Briggs (*Z. anorg. Chem.* 56, (1908) 253). — 3. Man kocht 12 g $CuCO_3$, 21 g CrO_3 und 15 ccm W. im Oelbade unter Rückfluß, wäscht mit wenig W. und trocknet im Exsikkator. Briggs. Aus der Lsg. von $Cu(OH)_2$ in wss. CrO_3 erhält man grüne mit $CuSO_4,5H_2O$ isomorphe Kristalle von D. 2.262 mit 33.5 % H_2O. Kopp (*Ann.* **42**, (1842) 98). Sie entstehen nur bei Ggw. von H_2SO_4 und sind daher wohl $CuSO_4,5H_2O$, womit auch D. und der Gehalt an W. stimmen. Gmelin u. andere. Vgl. aber Darst. (2) und (3) unter c). Frisch gefälltes

$Cu(OH)_2$ ist in 1 Aeq. wss. CrO_3 nicht völlig löslich. In Ggw. von 40 Aeq. $CuSO_4$ in konz. Lsg. entsteht eine klare Fl., aus der sich beim Abkühlen Mischkristalle von $CuSO_4$ mit nicht mehr als 3% bis 4% $CuCrO_4$ absetzen. Auch 8 Aeq. $CuSiFl_6$ geben eine klare Lsg. Briggs. — 4. Scheidet sich aus einer k. Lsg. von CuO in alkal. Cr_2O_3-Lsg. nach mehrmonatigem Stehen ab. Die blaue Mutterlauge enthält Cu_2O und CuO, die beim Kochen fallen. Beim Stehen in der Kälte wird sie grünblau und scheidet schwarze Tafeln von CuO ab. Prud'homme (*Bull. soc. Mulhouse* 59, (1889) 607). —

Eisenschwarzes, wie Hämatit aussehendes, lilastichiges stark schimmerndes kristallinisches Pulver, bei geringerer Dichte rotbraun; u. Mk. bräunliche durchsichtige kurze Prismen. J. Schulze. Nach (1) rotbraunes glänzendes aus Prismen bestehendes, nach (1, α) ziegelrotes Pulver. Nach (4) gelblichgrün. Prud'homme. Gibt unter 400° CuO,Cr_2O_3 (2 Mol. aus 4 Mol.; die Zers. beginnt bei 325°; bei 340° mehr als 417 mm, bei 380° mehr als 750 mm Sauerstoffdruck; kein Gleichgewicht; Reaktionsgeschwindigkeit bei 340° sehr gering), von 650° an in der Luftleere Cu_2O,Cr_2O_3 unter intermediärer B. eines Gemenges von CuO,Cr_2O_3 mit CuO. Vgl. Verb. A, b, ε). L. u. P. Wöhler. Unl. in W., ll. in Säuren, auch wss. CrO_3. Die Lsg. wird durch anhaltendes Kochen mit W. gelblich und enthält dann 1 Mol. CuO auf 2 Mol. CrO_3, während ein zimmtbrauner Körper ($3CuO,CrO_3,2H_2O$?) fällt. J. Schulze. Unl. in konz. Lsg. von $CuSO_4$. Briggs.

		Schulze.	Briggs. nach 1)		
CuO	44.10	45.07	44.30	44.51	
CrO_3	55.90	55.47	55.70	55.17	54.9
$CuCrO_4$	100.00	100.54	100.00	99.68	

c) *Cupribichromat.* $CuCr_2O_7,2H_2O$. — 1. Die durch Zers. von $BaCrO_4$ mit wss. $CuSO_4$ nach S. 1190 (oben) entstehende Lsg., die auf 2 Mol. CuO 3 Mol. CrO_3 enthält, trocknet zu einer dunklen amorphen M. ein, die sich in W. wieder vollständig löst. Viefhaus. — 2. Die Lsg. von $Cu(OH)_2$ in wss. CrO_3 liefert bei Ggw. von H_2SO_4 zuerst grüne Kristalle; die davon abgegossene Lauge ist schwefelsäurefrei und gibt über H_2SO_4 diese Verb., die durch Umkristallisieren zu reinigen ist. Dröge (*Ann.* **101**, 39; *J. B.* 1857, 248). Etwa ½% H_2SO_4 ist zulässig; bei größeren Mengen erhält man die unter b), Darst. (1) erwähnten Erscheinungen. J. Schulze. Nach Dröge's Vorschrift erhielt Freese eine warzenförmige M., die sich mit W. unter Abscheidung von a, γ) zersetzte. Löst man nach Balbiano a, γ) in wss. CrO_3, so erhält man $CuCr_2O_7$ in Lsg., die sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade zers. unter B. einer in W. teilweise löslichen Masse (CrO_3), durch Ä. braungelbgrünes Pulver gibt (größtenteils Cr_2O_3), während Essigsäure (wohl durch Oxydation des Ä. durch die bei B. von Salz a, γ) frei werdende CrO_3) in Lsg. geht. — 3. Man löst $CuCO_3$ in k. wss. CrO_3, filtriert überschüssiges $CuCO_3$ ab und verdunstet die grünlichbraune Fl. im luftverdünnten Raum. J. Schulze. — Braunschwarze 2 bis 3 mm lange Kristalle, Dröge; schwarze bis 5 mm große stark glänzende Kristalle, in dünnen Teilen braun durchsichtig. J. Schulze. Verliert bei 100° das W. völlig, zers. sich beim Glühen. An der Luft zerfließlich, sll. in W. ohne Zers., auch in A. und NH_3, in letzterem mit grüner Farbe. Beim Kochen der wss. Lsg. bildet sich viel Salz a, γ). Dröge. Es tritt etwas Zers. mit einem geringen braunen Absatz ein. Beim Erhitzen der Lsg. mit überschüssigem $CuCO_3$ bildet sich braunes basisches wechselnd zusammengesetztes Salz. J. Schulze. Bei Belichtung reduziert Cuprichromat-Gelatine schwerer als Ammoniumbichromat-Gelatine. A. u. L. Lumière u. Seyewetz (*Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 1040).

	Berechnet von Jörgensen.		Dröge (Mittel).	Schulze.
CuO	79.5	25.16	25.31	24.63
$2CrO_3$	200.4	63.44	63.80	63.37
$2H_2O$	36	11.40	10.89	11.20
$CuCr_2O_7,2H_2O$	315.9	100.00	100.00	99.20

E. *Cuprichromat-Ammoniake.* a) *Basisches Cuprichromat-Ammoniak.* $3CuO,2CrO_3,10NH_3,2H_2O$. — 1. Cuprichromat [wahrscheinlich Salz D, a, γ)] liefert mit wss. NH_3 eine schön dunkelgrüne Lsg., die sich am Licht nicht entfärbt und sowohl beim Abdampfen wie bei behutsamem Säurezusatz wieder Cuprichromat liefert. Vuaflart (*J. Pharm.* 10, (1831) 607). Die grüne Lsg. wird mit A. überschichtet und das dunkelgrüne Pulver mit A. gewaschen. Böttger. — Malaguti u. Sarzeau rühren Salz D, a, γ) mit W. zum Brei an und sättigen mit NH_3-Gas, wobei unter Wärmeentwicklung eine schön grüne klare Lsg. entsteht. Diese wird längere Zeit einige Grade unter 0° gehalten, worauf man die Nadeln mit NH_3, A. und Ae. wäscht. Die Mutterlauge gibt bei weiterem Abkühlen $CuO,4NH_3,4H_2O$ (S. 795). — 2. Aus der Lösung von Verb. VI, A, b) (S. 1198) in wss. NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ beim Erkalten. A. Knop. — Grüne stark glänzende ins Goldgelbe spielende Prismen, A. Knop; dunkelgrüne rhombische oft 1 bis 2 cm lange Nadeln. Malaguti u. Sarzeau. Zers. sich bei längerem Aufbewahren. Böttger. Verliert an der Luft bald NH_3 fast völlig. Zers. sich beim Erhitzen in einer Röhre unter Verpuffung; jedes sich ablösende Teilchen gibt einen Funken und entwickelt dabei W. und NH_3. — W. zers. in unlösliches $3CuO,2CrO_3,2H_2O$ und ein basisches Cuprichromat-Ammoniak, das sich mit smaragdgrüner Farbe löst. Beim Erhitzen der Lsg. scheidet sich noch $3CuO,2CrO_3,2H_2O$ ab, NH_3 entweicht und $(NH_4)_2Cr_2O_7$ bleibt gelöst. Malaguti u. Sarzeau. Zerfällt nach Böttger mit h. W. in sich lösendes $(NH_4)_2CrO_4$ und in ein hellgrünes basisches Doppelsalz. — Die Lsg. wird in der Färberei verwendet. Vgl. Bolley (*Polyt. C.-B.* **1857**, 606), Zimmermann (*Polyt. C.-B.* **1854**, 95, 495), Grüne (*Polyt. C.-B.* **1854**, 874), Dröge (*a. a. O.*), Stinde (*Dingl.* **180**, (1866) 479), Dammer (*Chem.-techn. Recepte* 2, 167).

	Berechnet von Jörgensen.		Malaguti u. Sarzeau. Mittel.
3CuO	238.5	36.99	36.35
$2CrO_3$	200.4	31.08	32.12
$10NH_3$	170	26.36	26.15
$2H_2O$	36	5.57	
$3CuO,2CrO_3,10NH_3,2H_2O$	644.9	100.00	

b) *Normal-Cuprichromat-Ammoniake.* α) $4CuCrO_4,3NH_3,5H_2O$. — Konstitution a. a. O. — 1. Man läßt NH_3 auf k. Lsg. von $CuSO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ wirken. — 2. Man setzt $K_2Cr_2O_7$ zu der Lsg. von $Cu(OH)_2$ in NH_3, die durch Stehenlassen an der Luft, bis ein weißes Pulver sich abzuscheiden beginnt, vom überschüssigen NH_3 befreit ist. Der Nd. ist zuerst grün und wird dann gelbbraun. — Braunes amorphes Pulver. Schmilzt nicht. Beim Erhitzen im Rohr entweichen NH_3, H_2O und wenig nitrose Dämpfe unter B. einer grünlich-schwarzen M.; Gewichtsverlust bei Rotglut in 6 Stunden 22.62 %, bei Weißglut 22.92 % (ber. 27.58 %) so daß vielleicht ein Teil des N sich mit Cu oder Cr verbindet. L. in HCl gelb; die Lsg. gibt mit H_2S einen schwarzgrauen Nd., l. in HCl oder HNO_3 grün, das Filtrat mit $(NH_4)HS$ einen graugrünen Nd. ($Cr(OH_3)$?). Die Lsg. in HCl gibt mit sd. A. keinen Aldehyd. Langsam l. in konz. Essigsäure, auf Zusatz von W. schnell mit gelber Farbe. Sd. KOH zers. in CuO und K_2CrO_4. Ll. in wss. NH_3 grün. A., Ae., Chloroform, CS_2, Bzl., Toluol wirken nicht. Ll. in wss. Ag NO_3 schwachgelb; die sd. Lsg. gibt etwas NH_3 ab. PbO_2 gibt beim Erhitzen in Ggw. von KOH kein Bleichromat. $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. färbt sich nur beim Erhitzen gelb und setzt über Nacht einen roten Körper ($Cu_2Fe(CN)_6$?) ab. Bleiacetat wirkt nicht. Schuyten (*Bull. Acad. Belg.* [3] **37**, (1899) 651).

	Berechnet.	Schuyten. Gefunden.	
Cu	29.57	28.89	29.23
Cr	24.24	23.96	
NH_3	5.95	5.16	5.91

Das W. läßt sich durch die gewöhnlichen Methoden nicht bestimmen. Schuyten.

β) $2CuCrO_4,7NH_3,H_2O$. — Man löst 14 g $CuCO_3$ und 25 g CrO_3 in einer kleinen Menge W., gießt in eine Mischung aus 125 ccm konz. wss. NH_3, 50 ccm W. und 15 g KOH, filtriert und läßt an der Luft stehen. Entsteht immer aus der zur Darst. von $K_2CrO_4,CuCrO_4,2NH_3$ benutzten Lsg. bei ungenügender Menge K_2CrO_4. — Grünlichschwarze Kristalle. Entwickelt leicht NH_3 bei gewöhnlicher Temp. Durch W. zers. Ll. in verd. NH_3. Briggs (*J. Chem. Soc.* 85, (1904) 673).

	Berechnet.	Briggs. Gefunden.	
CuO	32.01	31.95	32.23
CrO_3	40.30	40.16	40.10
NH_3	24.01	23.86	23.72

γ) $CuCrO_4,4NH_3$. — Zusatz von A. zur Lsg. von $CuCr_2O_7,4C_5H_5N$ in wss. NH_3 gibt intensiv grüne kleine Prismen, die sich durch W. zersetzen. Parravano u. Pasta (*Gazz. chim. ital.* 37, (1907), II, 255).

	Berechnet.	Parravano u. Pasta. Gefunden.
Cu	25.65	25.59
Cr	21.02	21.69
N	22.65	22.30

c) *Cupribichromat-Ammoniak.* $CuCr_2O_7,4NH_3,2H_2O$. — Man dampft die Lsg. von $CuCr_2O_7,4C_5H_5N$ in wss. NH_3 auf dem Wasserbade ein. — Schwarze große prismatische Kristalle. W. zersetzt. Parravano u. Pasta.

	Berechnet.	Parravano u. Pasta. Gefunden.
Cu	18.27	17.75
Cr	29.94	30.07
N	16.13	15.87

F. *Ammoniumcuprichromate.* — Versetzt man (α) 2 Vol. der Lsg., die 85.3 g $CuCl_2,2H_2O$ in 1 l enthält, mit 1 Vol. der Lsg., die 76.1 g $(NH_4)_2CrO_4$ in 1 l enthält, (β) 1 Vol. $CuCl_2$-Lsg. mit 2 Vol. $(NH_4)_2CrO_4$-Lsg., so entstehen bräunlichorange gefärbte Ndd., die u. Mk. aus Körnern bestehen, beim Stehen in der Mutterlauge nicht kristallinisch werden und beim Waschen mit W. stärker zers. werden als $K_2O,4CuO,4CrO_3,3H_2O$ unter immer stärkerer Gelbfärbung. Werden sie eine Woche nach der Fällung auf dem Saugfilter zehnmal unter jedesmaligem Vollgießen des Filters und vollständigem Absaugen mit k. W. ausgewaschen, an der Luft und dann bei 100° getrocknet, so ergibt (α) 5.02 % NH_3, 43.60 CuO, 43.77 CrO_3; (β) 6.38 % NH_3, 40.60 CuO, 46.28 CrO_3; oder $(NH_4)_2O : CuO : Cr_2O_3$ bei (α) = 0.269 : 1 : 0.797, (β) = 0.368 : 1 : 0.907. Die Ndd. enthalten noch 0.24 bzw. 0.15 % Cl, vermutlich als basisches Cuprichlorid, und sind bedeutend reicher an CrO_3 als das daraus durch sd. W. entstehende $3CuO,CrO_3,2H_2O$. Gröger (*a. a. O.*, 494).

a) *Ammoniumcupribichromat.* $3(NH_4)_2Cr_2O_7,2CuCr_2O_7,6H_2O$. — Man versetzt die heiß konz. Lsg. von 1 Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ mit 1 Mol. $CuCr_2O_7$ in Kristallen oder in Lsg. von bekanntem Gehalte und läßt erkalten oder verdunstet in der Luftleere. — Dunkelhonigbraune etwa 1 cm lange Nadeln vom Habitus sehr spitzer tetragonaler Skalenoeder. Verliert das W. quantitativ bei 100° unter weitgehender Zers. Bei der Verbrennung tritt Feuererscheinung und Abscheidung von pulvrigem Cr_2O_3 ein. Krüss u. Unger (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 455).

		Krüss u. Unger.
NH_3	7.17	7.61; 7.47
H_2O (an NH_3 gebunden)	3.79	
CuO	11.17	11.69
CrO_3	70.29	71.04
H_2O (Kristall-W.)	7.58	8.48
$3(NH_4)_2Cr_2O_7,2CuCr_2O_7,6H_2O$	100.00	

b) *Ammoniumcuprichromat-Ammoniak.* $(NH_4)_2CrO_4,CuCrO_4,2NH_3$. — 1. Man gibt konz. wss. NH_3 zu 200 ccm der Lsg. von 10 g $CuCO_3$ und 26 g CrO_3 bis zum Klarwerden, läßt stehen, filtriert, wäscht mit verd. NH_3 und

trocknet an der Luft. Ausbeute 25 g. Briggs (*J. Chem. Soc.* 83, (1903) 394). — 2. Man tropft in doppelt-mol. Lsgg. 10 ccm $CuCl_2$ in 50 ccm $(NH_4)_2CrO_4$ unter Umrühren, saugt nach längerem Stehen auf gehärtetem Filter ab, preßt auf Thon und läßt an der Luft trocknen. Bei Abwesenheit von NH_3 fällt ein Gemenge mit wenig basischem Cuprichromat. Gröger (*Z. anorg. Chem.* 58, (1908) 420). — Tiefgrüne, in dünner Lage im durchfallenden Lichte gelbe, große glänzende Kristalle. Gibt unter 200° H_2O und NH_3 ab, zers. sich bei 240° bis 250° plötzlich unter Erglühen und Zurücklassen von CuO und Cr_2O_3 im voluminösen Gemenge. Briggs. Es hinterbleibt grauschwarzes $CuCr_2O_4$. Durch W. hydrolysiert. Gröger.

	Briggs.		Gröger.	
	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.
CuO	21.67	21.70	21.75	21.69
CrO_3	54.77	54.54	54.70	54.72
NH_3	18.64	18.82	18.62	18.52

III. Kupfer, Chrom und Schwefel. A. *Cuprisulfatchromat.?* — Sd. Lsg. von $CuSO_4$ färbt sich beim Eintropfen von wss. K_2CrO_4 grün und scheidet bei weiterem Zusatze braune Ndd. aus, die viel $CuSO_4$, zuweilen mehr als $CuCrO_4$ enthalten, aber stets (wie II, D, a, γ)) auf 3 Mol. CuO 1 Mol. Säure. Freese.

B. *Chromocupripyrosulfat.* $Cr_2O_3,CuO,(SO_3)_4$. — Man gießt in die Lsg. von 1 Mol. Chromotetraschwefelsäure die Lsg. von 1 Mol. $CuCl_2$ oder mehr. — Grünlichweißer Nd. Unl. in W. Anhaltendes Kochen mit W. bildet lösliches $CrSO_4$. Gibt beim Kochen mit 8 Mol. NaOH 4 Mol. Na_2SO_4 (gef. 3.98) und läßt grünes CuO,Cr_2O_3 zurück. (Gef. $Cr_2O_3 : Cu : SO_3 = 1 : 1.04 : 4.02$). Recoura (*Compt. rend.* **117**, (1893) 39; *Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, (1895) 518).

C. *Chromicuprisulfat.* a) $Cr_2(SO_4)_3,CuSO_4$. — Man verdampft die Lsgg. von 1 Mol. $Cr_2(SO_4)_3$ und 1 Mol. $CuSO_4$ auf dem Wasserbade. — Die Lsg. zers. sich beim Kochen. Wird unzersetzt durch $BaCl_2$ nicht gefällt. Recoura (*Compt. rend.* **114**, (1892) 477; **116**, (1893) 1369; *Bull. soc. chim.* [3] **9**, (1893) 589).

b) $Cr_2(SO_4)_3,2CuSO_4,H_2SO_4$. — Man löst die Bestandteile in möglichst wenig W., erhitzt mit einem großen Ueberschuß von konz. H_2SO_4 auf 200°, läßt erkalten, saugt schnell ab, wäscht mit Eisessig und trocknet bei 130°. — Grünliche seidenglänzende asbestähnliche Nadeln. W. löst nicht, zers. aber allmählich. [Keine Analysen]. Étard (*Compt. rend.* **87**, (1878) 603).

D. *Cuprisulfochromit.* $CuCr_2S_4$. — 1. Man trägt $Na_2Cr_2S_4$ in überschüssige konz. $CuCl_2$-Lsg., die durch längeres Kochen luftfrei gemacht ist, ein, erhitzt 1 Stunde, filtriert, wäscht mit h. W. und trocknet. Gröger (*Monatsh.* 2, (1881) 273; *Ber. Wien. Akad.* [II] 83, (1881) 749). — 2. Man schüttelt 1 T. $Na_2Cr_2S_4$ mit einer durch die eben nötige Menge NH_3 klar gehaltenen stark verd. (1 : 50) Lsg. von 0.897 T. $CuSO_4$ in luftfreiem W. häufig in einer ganz angefüllten dicht verschlossenen Flasche bis zur völligen Entfärbung der Lsg., wäscht in der Flasche durch Dekantieren mit luftfreiem W., bringt auf ein Filter und trocknet bei Luftabschluß. Bei Abwesenheit von NH_3 zers. eine kleine Menge CuO wenig Cr_2S_3, so daß eine lichtgrüne Lsg. entsteht, aus der durch NH_3 kupferhaltiges Cr_2O_3 fällt. Kristalle von $Na_2Cr_2S_4$ reagieren erheblich träger, werden schnell unter Bewahrung der Form undurchsichtig und zeigen dann bei auffallendem Lichte hellstahlgraue Farbe bei mattem Glanz. R. Schneider (*J. prakt. Chem.* [2] 56, (1897) 422). — Dunkelschwarzbraunes Pulver, das sich durch starkes Pressen zu metallglänzenden Blättern vereinigen läßt. Schneider. Verglimmt beim Erhitzen an der Luft unter Entw. von SO_2 und Zurücklassen von $CuSO_4$. Gröger. Nicht angegriffen durch W. und HCl, leicht zers. durch Erwärmen mit starker HNO_3 und Königswasser. R. Schneider; Gröger. Vgl. a. Faktor (*Pharm. Post.* 38, 527; *C.-B.* **1905**, II, 1218).

	Berechnet.	Schneider. Gefunden.		Gröger. Gefunden.
Cu	21.43	21.36	21.62	21.02
Cr	35.36	35.12	35.08	

IV. Kupfer, Chrom und Halogene. A. *Chromicuprifluorid.* $CrCuFl_5,5H_2O$. — Man dampft die Lsg. molekularer Mengen von $CrFl_3$ und $CuFl_2$ in HFl auf dem Wasserbade bis zur Kristallisation ein und kristallisiert zweimal aus HFl um. — Verliert das W. bei 200°. Higley (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 630).

	Berechnet.	Higley. Gefunden.	
Cr	17.2	17.5	17.2
Cu	21.18	21.3	
H_2O	29.5	28.8	

B. *Cuprijodochromat.* — Man löst 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$ in HNO_3, fügt 1 Mol. CrO_3 und 1 Mol. gepulverte HJO_3 zu, kocht 1½ bis 2 Stunden und läßt erkalten. — Schlammige M. aus braungelben Flittern, beim langsamen Abdampfen der HNO_3 größere braune Flittern. Verliert bei gelindem Erhitzen W. und wird zinnoberrot. Zieht aus der Luft W. unter Zers. an. W. spaltet sofort in CrO_3 und Cuprijodat. Berg (*Compt. rend.* **111**, (1890) 43).

Cuprichlorochromat. — Entsteht auf dieselbe Weise wie $Co(CrO_3Cl)_2,9H_2O$ (S. 548) nicht. Prätorius.

V. Kupfer, Chrom und Kohlenstoff. A. *Chromikupfercyanide.* a) *Chromicuprocyanid.* $Cr(CN)_3,3CuCN$. — 1. Entsteht wahrscheinlich bei anhaltendem Durchleiten von H_2S oder SO_2 durch die Lsg. von b). A. Kaiser (*Ann., Suppl.* **3**, (1864/65) 166). — 2. Man behandelt 1 g $3KCN,Cr(CN)_3$ mit 75 ccm der Lsg. eines geringen Ueberschusses von CuCl, filtriert den sofort entstehenden Nd., wäscht und trocknet bei 100°. Van Dyke Cruser u. E. H. Miller (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1138). — Orangegelb (rot, Kaiser). Ll. in wss. KCN und in konz. HNO_3, in verd. HNO_3 beim Kochen. Konz. H_2SO_4 löst langsam in der Kälte, verd. noch langsamer, beide schnell beim Kochen, die verd. H_2SO_4 zu einer grünen Fl. HCl zers. und löst ähnlich. Königswasser zers. leicht unter B. einer grünen Lsg. Die nicht zu saure Lsg. wird bei der Elektrolyse teilweise zu Chromat oxydiert. Van Dyke Cruser u. E. H. Miller.

	Berechnet.	Cruser u. Miller. Gefunden.
Cr	13.05	12.24
Cu	47.80	45.01

Cr : Cu = 1 : 3.01. Cruser u. Miller.

b) *Chromicupricyanid.* $2Cr(CN)_3,3Cu(CN)_2$. — Man mischt bei 75° konz. Lsg. von Cuprisalz mit verd. Lsg. von $3KCN,Cr(CN)_3$. Der in der Kälte fallende blaue Nd. ist etwas kaliumhaltig. Kaiser. Aus der 3%ig. Lsg. von $CuSO_4,5H_2O$ und der 2%ig. von $3KCN,Cr(CN)_3$, gleichgültig ob erstere zur letzteren oder letztere zur ersteren gesetzt wird. Der Nd., der die blaue Farbe der Rotkehlchen-Eier hat, wird beim Stehen grün. Er wird durch Dekantieren gewaschen; dabei müssen, wenn er durch Zusatz von $3KCN,Cr(CN)_3$ zu $CuSO_4$ erhalten ist, K_2SO_4 und $MgCl_2$ zugefügt werden, da er sonst kolloidal wird. Bei 100° zu trocknen. Van Dyke Cruser u. E. H. Miller. — Rötlichpurpurn. Cruser u. Miller. Der ursprüngliche Nd. ist blau durch wechselnde Mengen W., erhält bei 40° keine konstante Zus., wird bei weiterem Erhitzen blaugrün, grün, gelbgrün und bei 100° rötlichgrau; die blaue Farbe kehrt durch Behandeln mit W. nicht wieder. Unl. in k. wss. NH_3. NaOH gibt ein blaues, in der Wärme ein gelbgrünes kupferhaltiges Filtrat, aus dem bei anhaltendem Kochen dunkelbraunes CuO fällt. Kaiser. Ll. in wss. KCN. Ueber-

schüssiges k. wss. NH_3 gibt eine blaue Lsg. und einen Nd.; $(NH_4)HS$ fällt CuS. Wird zers. durch die Lsg. von NaOH und Na_2CO_3, in letzterem Fall unter B. einer blauen Lsg. und eines gelblichgrünen Nd. Beim Kochen mit Na_2O_2 und W. erhält man eine grüne Lsg. In dieser gibt Essigsäure einen Nd.; im Filtrat davon $Pb(C_2H_3O_2)_2$ einen gelben Nd. von Bleichromat. Cruser u. Miller. Unl. in verd. und konz. Säuren, außer beim Kochen. Kaiser; Comey (*Dictionary of Solubilities* **1896**). Swl. in verd. HNO_3, H_2SO_4 und HCl in der Kälte; wl. in H_2SO_4, ll. in HNO_3 und HCl beim Kochen. Konz. HNO_3 zers., gibt aber nur beim Kochen eine klare grüne Lsg. Ll. in konz. k. H_2SO_4 zu einer roten Fl., die violett und schließlich grün wird. Konz. HCl löst schneller beim Kochen als in der Kälte. L. in Königswasser. Unl. in k. Essigsäure. Cruser u. Miller.

	Berechnet.	Cruser u. Miller. Gefunden.	
Cr	17.15	17.50	16.96
Cu	31.41	32.23	30.96

Gef. Cr : Cu = 2 : 3.02, bzw. 2 : 2.99. Cruser u. Miller. Die Angabe von Kaiser, daß 13.8% Cu gefunden wurden (ber. 14.1%) beruht wohl auf einem Irrtum. P.

B. *Chromicuprorhodanid-Ammoniak.* $Cr(SCN)_3,CuSCN,2NH_3$. — Aus wss. $(NH_4)SCN,Cr(SCN)_3,2NH_3$, durch $CuSO_4$ und SO_2. Reinecke (*Ann.* **126**, (1863) 115). Der Nd. erscheint auch, aber allmählich, bei Abwesenheit von SO_2. Christensen (*J. prakt. Chem.* [2] **45**, (1892) 218). — Gelber feinpulvriger Nd. Glühen zers. unter Zurücklassen von Cr_2S_3 und CuS. Unl. in verd. Säuren. Kochen mit wss. KOH zers. in Cr_2O_3, Cu_2O, KSCN und Ammoniak. Reinecke.

Bei 100°			Reinecke. Mittel.
Cr	53.4	13.9	14.0
Cu	63.4	16.5	16.75
4SCN	232	60.6	58.65
2N	28	7.3	7.2
6H	6	1.6	1.6
$Cr(SCN)_3,CuSCN,2HN_3$	382.8	99.9	98.20

C. *Cuprichromate mit organischen Stoffen.* a) *Cuprichromat-Piperidin.* $CuCrO_4,4C_5H_{11}N$. — Man setzt die alkoh. Lsg. von 3 g $H_2CrO_4,2C_5H_{11}N$ zu der alkoh. Lsg. von 1.5 g $CuCl_2$. Die Fl. bleibt tiefgelb. — Brauner Niederschlag. Briggs (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 251).

	Berechnet.	Briggs. Gefunden.
CuO	15.30	15.18
CrO_3	19.24	19.41

b) *Cuprichromat-Diphenyljodonium.* — Setzt man die alkoh. Lsg. von Diphenyljodoniumchromat $[(C_6H_5)_2J]_2CrO_4$ zu der alkoh. Lsg. von 1 Aeq. $CuCl_2$, so fällt ein braunes Pulver, das Diphenyljodonium, Cl, Cu und Chromat enthält, aus dem sich aber eine bestimmte Verb. nicht isolieren läßt. Es entsteht kein Nd. bei Behandlung der sd. alkoh. Lsg. des $[(C_6H_5)_2J]_2CrO_4$ mit Kupferacetessigester. Briggs.

c) *Cupridichromat-Aethylendiamin.* $CuCr_2O_7,2C_2H_4(NH_2)_2$. — Aus der Lsg. von $CuCr_2O_7$ und Aethylendiamin. — Schmutziggelbe Lamellen mit goldigem Reflex, aus W. umkristallisiert ziegelrot. Parravano u. Pasta (*Gazz. chim. ital.* **37**, (1907) II, 255).

	Berechnet.	Parravano u. Pasta. Gefunden.
Cu	15.90	16.00
Cr	26.05	26.18
N	14.03	14.14

d) *Cupridichromat-Pyridin.* $CuCr_2O_7,4C_5H_5N$. — 1. Man gibt 12 g $K_2Cr_2O_7$ in 80 ccm W. zu einer Lsg. von 10 g $CuSO_4,5H_2O$ und 13.5 g Pyridin in 60 ccm W. und (α) wäscht mit W., trocknet im Exsikkator über

H_2SO_4 und dann bei 100°, oder (β) wäscht mit W., A. und Aether. BRIGGS (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 255). Vgl. dazu den Prioritätsanspruch von PARRAVANO u. PASTA (*Z. anorg. Chem.* **57**, (1908) 248). — 2. Man setzt Pyridin in kleinen Mengen zu einer sd. Lsg. von $CuCr_2O_7$, die so viel CrO_3 enthält, daß kein basisches Salz fällt. BRIGGS. Die Lsg. von $CuCO_3$ in wss. CrO_3 sei gesättigt. Pyridin kann in der berechneten Menge oder im Ueberschuß zugegeben werden. PARRAVANO u. PASTA (*Gazz. chim. ital.* **37**, (1907) II, 255). — Hellgrünes kristallinisches Pulver nach (1) oder dunkelgrüne Prismen nach (2). Diese entstehen auch, wenn man das Pulver mit W. und Pyridin im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Bei gewöhnlicher Temp. stabil, zers. sich heftig bei starkem Erhitzen. Kaum l. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. BRIGGS. Die Löslichkeit ist geringer, die Komplexität größer als bei den entsprechenden Verbb. des Ni, Co, Cd, Zn, Mn. Ll. in NH_3 intensiv grün; die Lsg. gibt beim Eindampfen $CuCr_2O_7,4NH_3,2H_2O$, bei Zusatz von Alkohol $CuCrO_4,4NH_3$ (siehe diese). PARRAVANO u. PASTA.

		BRIGGS.		
	nach	(1, α)	(1, β)	(2)
CuO	13.36	13.35	13.28	
CrO_3	33.59	33.68	33.40	33.33
C_5H_5N	53.06	52.9		
$CuCr_2O_7,4C_5H_5N$	100.01	99.93		

	PARRAVANO u. PASTA.	
	Berechnet.	Gefunden.
Cu	10.67	10.87
Cr	17.48	17.61
N	9.42	9.56

e) *Cupridichromat-Anilin.* $CuCr_2O_7,4C_6H_5.NH_2$. — Aus der mit $CuCO_3$ gesättigten Lsg. von CrO_3 durch Anilin wie d). — Tabakfarbenes, durch W. zersetzbares Pulver. PARRAVANO u. PASTA.

	PARRAVANO u. PASTA.	
	Berechnet.	Gefunden.
Cu	9.75	9.94
Cr	15.98	15.94
N	8.61	8.73

VI. Kupfer, Chrom und Alkalimetalle. A. *Kaliumcuprichromate.* — Entstehen vielleicht über 900° aus einem Gemenge von $CuCrO_4$, K_2SO_4 und K_2CrO_4. L. u. P. WÖHLER (*Z. physik. Chem.* **62**, (1908) 452).

a) $K_2O,4CuO,4CrO_3,3H_2O$. — Man mischt (α) 2 Vol. der Lsg. von 85.3 g $CuCl_2,2H_2O$ in 1 l und 1 Vol. der Lsg. von 97.2 g K_2CrO_4 in 1 l, läßt 4 Tage bei Zimmertemp. stehen, wäscht an der Saugpumpe mit k. W. schnell aus, bis der Ablauf fast farblos ist, und trocknet bei 100°. Durch das Stehen in der Mutterlauge wird der anfangs rostbraune voluminöse Nd. allmählich dunkelrot kristallinisch und verliert auch den größten Teil des verunreinigenden Cl. Nimmt man statt obiger äquivalent-n.-Lsgg. (β) 4n., (γ) $^1/_1$ n.-Lsgg., so wird Nd. (β) in wenigen Stdn. orange und kristallinisch, (γ) nach 48 Stdn. kirschrot und kristallinisch, während bei $^1/_4$ n.-Lsgg. der Nd. noch nach 4 Wochen rostbraun und flockig ist. Im übrigen wurden die Ndd. wie (α) behandelt. Nimmt man bei (α) einen Ueberschuß an K_2CrO_4, so werden die Ndd. reicher an K und ärmer an CrO_3, lassen aber ihre ursprüngliche Zus. nicht genau ermitteln, da sie durch W. viel schneller zers. werden als (α). — Bräunlichrote, feucht dunkelkirschrote, im durchfallenden Lichte gelbbraune, mkr. dünne, vereinzelt sternförmig verwachsene vierseitige Prismen. Gibt beim Glühen unter Entw. von O einen schwarzen Rückstand, der das gesamte K (10.44 % K_2O, direkt gefunden 10.57) als K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ (gef. 7.12 bzw. 21.78 %) enthält. Beim Schütteln mit W. wird dieses blaßgrünlichgelb, erst nach längerer Berührung stärker gelb. Sd. W. zers. schnell (siehe $3CuO,CrO_3,2H_2O$ auf S. 1189). GRÖGER.

	GRÖGER.		
	(α)	(β)	(γ)
K_2O	10.57		
CuO	37.62	37.05	37.51
CrO_3	45.49	45.70	45.62
H_2O	6.45		
$K_2O,4CuO,4CrO_3,3H_2O$	100.13		

Nach (α) $K_2O : CuO : CrO_3 : H_2O = 0.237 : 1 : 0.962 : 0.755$. GRÖGER.

b) $K_2O,3CuO,3CrO_3,2H_2O$. — Ist wohl verunreinigte Verb. a), GRÖGER; verunreinigtes Salz $3CuO,CrO_3,2H_2O$, ROSENFELD; vgl. aber unten. — 1. Man übergießt frisch gefälltes $Cu(OH)_2$ mit einer Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, oder vermischt eine Lsg. von $CuSO_4$ mit einem Ueberschuß von $K_2Cr_2O_7$ und setzt allmählich KOH hinzu. A. KNOP (*Ann.* **70**, (1849) 52). Auf letztere Weise konnte nur die sulfathaltige Verb. (siehe C) erhalten werden. GRÖGER. Der aus $Cu(OH)_2$ und wss. $K_2Cr_2O_7$ in kurzer Zeit entstehende rotbraune Körper erscheint u. Mk. als Gemenge eines amorphen Pulvers und gelblicher Kriställchen ($K_2Cr_2O_7$). Langes Waschen gibt $3CuO,CrO_3,2H_2O$. Je nach den Mengenverhältnissen entsteht aus $CuSO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ entweder $3CuO,CrO_3,2H_2O$ oder $7CuO,2CrO_3,5H_2O$ oder $7CuO,CrO_3,5H_2O$ (s. diese). M. ROSENFELD. — 2. Der Nd., den K_2CrO_4 in k. Lsg. von $CuSO_4$ erzeugt. GERHARDT (*J. Pharm.* [3] **12**, (1847) 57); FREESE (*Pogg.* **140**, (1870) 242). Man tröpfelt konz. $CuSO_4$-Lsg. in verd. wss. K_2CrO_4 (verfährt man umgekehrt, so fällt der Nd. erst, nachdem die $CuSO_4$-Lsg. grün und braun geworden ist) und wäscht mit k. W., wobei selbst bei bedeutendem Ueberschuß von K_2CrO_4 auch Cu in Lsg. geht. FREESE. So entsteht $3CuO,CrO_3,3H_2O$. M. ROSENFELD (*a. a. O.*, 1471). [Da ROSENFELD angibt, daß man zweckmäßig nur 2 g K_2CrO_4 auf einmal verarbeite, so hat er vielleicht durch Ueberschuß von Waschwasser das zuerst entstandene Doppelsalz zerstört; vgl. a. unter a). P.] — Nach (1) anfangs heller, wird dann allmählich dunkler und stellt ein hellbraunes, aus mkr. sechsseitigen Tafeln bestehendes Kristallpulver dar, das beim Glühen H_2O und O verliert unter Hinterlassung von CuO, Cr_2O_3 und K_2CrO_4, das durch W. teilweise ausziehbar ist. KNOP. Tafeln entstehen nur aus sulfathaltigen Lsgg., so daß das $Cu(OH)_2$ wohl nicht ausgewaschen war; sulfatfreie Lsgg. geben viel kleinere Prismen. Vgl. a). GRÖGER. Nach (2) braun, GERHARDT, gelblichbraun. FREESE. — Nach KNOP in W. fast unl., nach FREESE etwas mit gelber Farbe löslich. Kochendes W. zieht $K_2Cr_2O_7$ aus und hinterläßt basisches Salz II, D, a, γ) (S. 1189). GERHARDT; FREESE. L. in wss. NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ mit tiefgrüner Farbe. KNOP.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		KNOP. Nach (1)	FREESE. Nach (2)
K_2O	94	14.05	13.86	13.64
$3CuO$	238.5	35.65	36.62	35.63
$3CrO_3$	300.6	44.92	43.83	43.82
$2H_2O$	36	5.38		5.08
SO_3				1.23
$K_2O,3CuO,3CrO_3,2H_2O$	669.1	100.00		99.40

A. KNOP nimmt 3 Mol. H_2O im Salze an. Da der Gehalt an H_2O indirekt aus dem Glühverlust bestimmt wurde, hat KNOP wohl SO_3 im Nd. übersehen. GRÖGER.

B. *Kaliumcuprichromat-Ammoniak.* $K_2CrO_4,CuCrO_4,2NH_3$. — Man löst 12.5 g $CuCO_3$ in wenig W., das 25 g CrO_3 enthält, gießt in eine Mischung aus 125 ccm konz. wss. NH_3 und 75 ccm W., fügt die Lsg. von 20 g KOH und 150 g K_2CrO_4 in 280 ccm W. zu, filtriert, läßt einige Tage an der Luft stehen, wäscht aus der zerbrochenen Kristallmasse basisches Salz durch Dekantieren mit der Mutterlauge fort, behandelt mit verd. NH_3 und trocknet mit A. und Ae. Wenn nicht 3 bis 4 Aeq. K_2CrO_4 zugegen sind, kristallisiert das kaliumfreie Salz (S. 1193). Der Zusatz von KOH soll die Konzentration der (NH_4)-Ionen vermindern und so möglichst die B. isomorpher Mischungen mit Ammoniumsalzen hindern. — Braune dünne Platten, die dicht zu großen harten Rosetten vereinigt sind. Bei 250° wird etwas NH_3 abgegeben, bei 280° tritt schnelle Zers. ein. Durch W. zers. Ll. in verd. Ammoniak. BRIGGS (*J. Chem. Soc.* 85, (1904) 672).

	Berechnet.	BRIGGS. Gefunden.
CuO	19.44	19.34
CrO_3	49.16	49.06
NH_3	8.4	8.8

C. *Kaliumcuprisulfatochromat. Basisch.* — Mischt man 2 Vol. der Lsg. von 124.9 g $CuSO_4,5H_2O$ in 1 l mit 1 Vol. der Lsg. von 97.2 g K_2CrO_4 in 1 l, so erhält man einen amorphen rostbraunen Nd., der nach 3tägigem Stehen in der Mutterlauge unter Rückgang des CrO_3 von 37.50% auf 29.90% kristallinisch und bräunlichrot wird. Wäscht man ihn nun an der Saugpumpe mit k. W. und trocknet bei 100°, so gibt er 11.25% K_2O, 38.35 CuO, 14.72 SO_3, 30.10 CrO_3, 6.40 H_2O oder das Molekularverhältnis 0.248 : 1 : 0.381 : 0.624 : 0.737, so daß also in der Formel der Verb. A, a) etwa $^3/_8$ des CrO_3 durch die äquivalente Menge SO_3 ersetzt sind. Das bräunlichorangerote (feucht: lebhaft orangerote) Prod. besteht u. Mk. einheitlich aus regelmäßigen Rhomben. Beim Glühen bleibt ein schwarzer Rückstand, der an W. K_2SO_4 und etwas $CuSO_4$, aber kein K_2CrO_4 abgibt. Durch k. W. langsam, durch sd. schnell zersetzt. — Mit der Konzentration der $CuSO_4$-Lsg. nimmt die Menge des das CrO_3 ersetzenden SO_3 zu. Denn verwendet man statt obiger äquivalenter n.-Lsgg. α) 3n., β) $^1/_1$ n., γ) $^1/_3$ n.-Lsgg., filtriert nach 2 Wochen, wäscht schnell mit k. W. und trocknet bei 100°, so enthält

%	CuO	SO_3	CrO_3	CuO : SO_3 : CrO_3 : (SO_3 + CrO_3)
α)	38.68	18.15	24.28	1 : 0.466 : 0.498 : 0.964
β)	38.61	13.29	29.53	1 : 0.342 : 0.609 : 0.951
γ)	37.85	6.74	37.97	1 : 0.177 : 0.796 : 0.973

Eine andere Probe von γ) gab: 11.21% K_2O, 37.94 CuO, 6.17 SO_3, 37.27 CrO_3, 6.63 H_2O oder das Molekularverhältnis 0.249 : 1 : 0.162 : 0.781 : 0.768. α) war nach 24 Stdn. kristallinisch, β) völlig nach 3 Tagen, γ) nach 12 Tagen. U. Mk. Rhomben, und zwar α) hellorange kleine wenig entwickelte, β) rote größere regelmäßig entwickelte, γ) sehr dunkel kirschrote noch bedeutend größere, die schon dem freien Auge glitzernde Flächen boten. Eine bestimmte Formel läßt sich nicht aufstellen. — Die aus überschüssigem K_2CrO_4 durch $CuSO_4$ fallenden amorphen braunen Ndd. enthalten mehr CrO_3, werden aber beim Waschen zu schnell zersetzt. Gröger (*a. a. O.*, 488).

D. *Natriumcuprichromat.* — Man fügt Cuprisalz-Lsg. zu einem Gemisch von Na_2CrO_4 und NaOH oder kocht überschüssiges CuO mit alkal. Cr_2O_3-Lsg. und filtriert. Lsg. gelbgrün. Prud'homme (*Bull. soc. Mulhouse* 59, (1889) 507).

E. *Natriumchromat-Basisch Cupribichromat.* $Na_2CrO_4,2CuO,CuCr_2O_7,4H_2O$. — Durch Einw. von wss. $Na_2Cr_2O_7$ auf frisch gefälltes $Cu(OH)_2$. Vgl. a. II, D, a, γ). — Braunes Pulver aus mkr. Kristallen. Wird unter 200° unter Verlust der 4 Mol. H_2O dunkelbraun, bei höherer Temp. unter teilweiser Zers. durch Abscheidung von CuO schwarz. Fast unl. in W., etwas l. in Alkohol. A. Stanley (*Chem. N.* 54, (1886) 196).

	Berechnet.	Stanley. Gefunden.
Na	6.84	6.89
Cu	28.35	28.62
Cr	23.21	23.03
H_2O	10.73	10.84

VII. Kupfer, Chrom und Erdalkalimetalle. — Löst man 1 Mol. $2CuO,CrO_3$ in 1 Mol. wss. Chromsäure, dampft mit 1 Mol. $Ca(OH)_2$ ein und behandelt mit gespanntem Wasserdampf, so erhält man ein hydraulisches Bindemittel. Zementfabrik Steinschal Max Reiche (*D. R.-P.* 205083 (1907)).

Kupfer und Wolfram.

A. *Kupferwolfram.* — Wird ähnlich wie Kupferchrom erhalten. — 1. Cu legiert sich mit W nur bei gleichzeitiger Reduktion beider Metalle. Die Legierungen sind so schwer schmelzbar, daß bei Zusatz von mehr als 10% W kein König mehr entsteht. Bernouilli (*Pogg.* **111**, 573; *J. B.* **1860**, 153). Vgl. Percy (*Chem. Gaz.* **1848**, 349; *J. B.* **1847/48**, 406). — 2. Reduktion mit Zuckerkohle im Moissan'schen elektrischen Ofen gibt eine 18.24% W, 77.73% Cu und 3.23% C enthaltende Legierung. Sargent (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 783; *J. B.* **1900**, 453). — 3. Eine Legierung von Cu und W (möglicherweise bleihaltig) bildet sich vielleicht auf negativen Akkumulatorenplatten beim Eintauchen in Cu und W enthaltende verd. H_2SO_4; die Platten kochen auf, beim Eintauchen in H_2SO_4, die entweder Cu oder W enthält, nicht. Liebenow (*Z. Elektrochem.* 4, (1897) 227). — 4. Durch Reduktion von Cupriwolframat mit Wasserstoff. Siemens u. Halske A.-G. (*D. R.-P.* 201283 (1906)). — Bräunlichkupferrot, porös, ziemlich dehnbar. De Luyart. Duktiler und leichter schmelzbar als W. Benutzt man es als elektrischen Widerstand in der Luftleere, so destilliert Cu ab. Siemens u. Halske.

B. *Kupferwolframate.* a) *Cuprocupriwolframat.* — Durch Zusammenschmelzen von 2 T. Na_2WO_4, 3 T. CuCl und 4 T. NaCl und Ausziehen mit HNO_3 erhält man weiße durchscheinende quadratische Prismen und gelbbraune, oft auf ersteren aufgewachsene Kristalle. H. Schultze (*Ann.* **126**, 56; *J. prakt. Chem.* **90**, 201; *J. B.* **1863**, 216).

$Cu_2WO_4,2CuWO_4$. — Man schmilzt 1 Mol. $CuSO_4$ mit 1 Mol. Na_2WO_4 zusammen. Beim Ausziehen der braunroten Schmelze mit W. hinterbleibt ein hell braunrotes, u. Mk. fast ganz homogenes kristallinisches Pulver, das durch HNO_3 leicht unter Entw. von NO oxydiert wird. Zettnow (*Pogg.* **130**, 255; *J. B.* **1867**, 220).

	Berechnet von Jörgensen.		Zettnow.
4Cu	254	25.45	25.00
3O	48	4.81	5.24
$3WO_3$	696	69.74	
$Cu_2WO_4,2CuWO_4$	998	100.00	

b) *Cupriwolframate.* α) $2CuO,WO_3,H_2O$. — *Cuprotungstit* bildet hellgelblichgrüne amorphe Krusten von noch hellerem Pulver. Schm. vor dem Lötrohr leicht zu einer schwarzen Kugel. Verliert das W. bei Rotglut. Ll. in k. HNO_3 unter Hinterlassung eines gelben in NH_3 löslichen Rückstandes. Gef. in der besten Probe 30.63 % CuO, 56.48 WO_3, 4.62 H_2O neben 2.00 CaO, 2.53 Fe_2O_3 und 3.87 Säureunlöslichem. Bildet auch Gemengteil von Calciumtungstit. Domeyko (*Ann. Min.* [6] **16**, (1869) 537). — Man schmilzt ein Gemenge von $CuCl_2$ und Na_3WO_4 mit überschüssigem NaCl zusammen. — Hellgrüne zugespitzte kleine Prismen, zuweilen Bündel von Fasern, oder quadratische Oktaeder. Polarisieren lebhaft. Längsauslöschung. Michel (*Fouqué et Lévy, Synth. des minér. et des roches, Paris* **1882**, 191; schon 1879 dargestellt); H. Schultze.

β) $CuWO_4(2H_2O)$. — Cuprisalze fällen aus wss. K_2WO_4 ein hellgrünes Pulver, das beim Erhitzen unter Verlust des W. gelbbraun wird, beim Rotglühen schmilzt und beim Erkalten zu einer schokoladebraunen Kristallmasse erstarrt, in deren Höhlungen sich Kristalldrusen finden, die u. Mk. durchsichtige dunkel weingelbe sechsseitige Säulen zeigen. Das ungeglühte Salz ist unl. in W., geht aber bei längerem Auswaschen durchs Filter. L. in NH_3, H_3PO_4, CH_3CO_2H, unl. in Oxalsäure. Anthon (*J. prakt. Chem.* **9**, (1836) 346). Unempfindlich gegen Licht. Liesegang (*Phot. Arch.* **34**, (1893) 180).

Geglüht.	Berechnet von Jörgensen.		Anthon.
CuO	79.5	25.2	25.84
WO_3	232	74.8	74.16
$CuWO_4$	311.5	100.0	100.00

Lufttrocken.	Berechnet von Jörgensen.		Anthon.
CuO	79.5	22.88	23
WO_3	232	66.76	66
$2H_2O$	36	10.36	11
$CuWO_4,2H_2O$	347.5	100.00	100

γ) $CuO,2WO_3(4H_2O)$. — Der mit Alkalibiwolframat erhaltene hellgrüne Nd. wird beim Glühen unter Wasserverlust braun, schmilzt etwas, erhält blumenkohlartige Auswüchse und färbt sich endlich dunkel bleigrau. Der ungeglühte schwillt in HNO_3 gallertartig auf, ohne sich zu lösen. L. in Ammoniak. Anthon.

Geglüht.	Berechnet von Jörgensen.		Anthon.
CuO	79.5	14.63	13.64
$2WO_3$	464	85.37	86.36
$CuO,2WO_3$	543.5	100.00	100.00

Lufttrocken.	Berechnet von Jörgensen.		Anthon.
CuO	79.5	12.92	12
$2WO_3$	464	75.38	76
$4H_2O$	72	11.70	12
$CuO,2WO_3,4H_2O$	615.5	100.00	100

δ) $3CuO,7WO_3,19H_2O$ oder $5CuO,12WO_3,33H_2O$. *Sog. Cupriparawolframat.* — Aus den Lsgg. von Natriumparawolframat und $CuSO_4$, Gonzalez (*J. prakt. Chem.* [2] **36**, (1887) 48), die auf 1 Mol. Wolframat mehr als 3 Mol. $CuSO_4$ enthalten, bei 70°. von Knorre (*Ber.* **19**, (1886) 826). — Bläulichgrüner, Gonzalez, hellblauer, von Knorre, mikrokristallinischer

Nd. Schmilzt nicht bei Rotglut. Nach dem Glühen zitronengelb. GONZALEZ. Unl. in Wasser. VON KNORRE. Klar l. in W., das einige Tropfen HNO_3 enthält. Die Lsg. gelatiniert nach einiger Zeit durch Abscheidung von Wolframsäure. GONZALEZ.

	$5CuO,12WO_3,33H_2O$.		$3CuO,7WO_3,19H_2O$.		GONZALEZ.	
CuO	392	10.47	237	10.76	9.99	10.32
WO_3	2784	73.78	1624	73.72	74.05	74.04
H_2O	594	15.75	342	15.52	15.78	15.77
	3773	100.00	2203	100.00	99.82	100.13

ε) $CuO,3WO_3$. — Konnte wie $NiO,3WO_3$ (S. 156) nicht erhalten werden. LEFORT (*Compt. rend.* 88, (1879) 798; *Ann. Chim. Phys.* [5] 17, (1879) 470).

ζ) $CuO,4WO_3,11H_2O$. *Sog. Cuprimetawolframat.* — Aus $BaO,4WO_3$ und $CuSO_4$. — Wahrscheinlich monokline Blätter und Tafeln. (Durch Trocknen und Glühen gef. 16.44 % H_2O, ber. 16.43). SCHEIBLER (*J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 317).

C. *Cupriwolframat-Ammoniake.* a) $CuWO_4,2NH_3,H_2O$. — $CuWO_4$ löst sich in wss. NH_3 zu einer stark ätzenden Fl., die bei allmählichem Verdunsten schmutzigblaue kristallinische Rinden absetzt. A. fällt das Salz als amorphes Pulver. Verliert neben H_2SO_4 das W. ohne Farbenänderung. SCHIFF (*Ann.* **123**, (1862) 39).

			SCHIFF.	
CuO	80	22.0	21.88	
WO_3	232	63.7		
$2NH_3$	34	9.4	9.46	14.4
H_2O	18	4.9	4.84	
$CuWO_4,2NH_3,H_2O$	364	100.0		

b) $CuWO_4,4NH_3$. — 1. Man fällt in h. Lsg. 7.5 g $CuSO_4,5H_2O$ durch 13 g $Na_2WO_4,2H_2O$, wäscht den Nd. durch Dekantieren, trocknet, löst in 20 ccm k. konz. NH_3 und fügt zu der Lsg. die von gewaschenem und getrocknetem WO_3 (das aus der Lsg. von 13 g $Na_2WO_4,2H_2O$ durch HNO_3 gefällt ist) in 20 ccm starkem NH_3. Auch die dreifache Menge Na_2WO_4 gibt diese Verb. Man filtriert die Mischung in eine Flasche, gießt A. darauf, verstopft und läßt den A. in mehreren Wochen langsam in die Lsg. diffundieren. Andernfalls erhält man Polywolframate (siehe c)). Man wäscht mit verd. NH_3 und trocknet durch A. und Ae. — Tiefblaue Kristalle. Gibt schnell NH_3 bei gewöhnlicher Temp. ab. L. in wenig W., durch mehr zers.; ll. in verd. Ammoniak. BRIGGS (*J. Chem. Soc.* 85, (1904) 676).

	Berechnet.	BRIGGS. Gefunden.
CuO	20.96	20.80
WO_3	61.09	61.16
NH_3	17.95	18.15

c) $CuO,4WO_3,6NH_3,8H_2O$. — Man löst 20 g WO_3 (das aus der Lsg. von Na_2WO_4 durch HNO_3 gefällt ist) in 20 ccm k. konz. NH_3, fügt die Lsg. von 5 g $CuSO_4,5H_2O$ in 7.5 ccm W. und 7.5 ccm konz. NH_3 zu, filtriert und läßt an der Luft stehen. Das überschüssige NH_3 soll am besten langsam verdunsten. — Hellblaue kleine Nadeln. Unl. in W., fast unl. in verd. Ammoniak. BRIGGS.

		BRIGGS.
CuO	6.35	6.43
WO_3	74.01	73.93
NH_3	8.15	8.18
H_2O	11.48	
$CuO,4WO_3,6NH_3,8H_2O$	99.99	

Ammoniumdoppelsalze konnten nicht dargestellt werden. BRIGGS.

D. *Cuprisulfowolframat.* $CuWS_4$. — Leberbrauner, nach dem Sammeln dunkelbrauner Niederschlag. BERZELIUS.

E. *Wolframoxycuprifluorid.* $WO_2Fl_2,CuFl_2,4H_2O$. — Wie $TiFl_4,CuFl_2,4H_2O$ (S. 1172), mit dem es isomorph ist. — Monokline prismatische luft-

beständige Kristalle. Nach GROTH (*Chem. Kryst.* I, **1906**, 600): a : b : c = 0.7648 : 1 : 0.5629; β = 103°14'. Beobachtete Formen: o{111}, w{11$\bar{1}$}, c{001}, m{110}, q{011}, b{010}. Bipyramidaler Habitus durch Vorherrschen von o und w. (110) : (1$\bar{1}$0) = 73°20', (001) : (011) = 28°44'; (11$\bar{1}$) : (1$\bar{1}\bar{1}$) = *53°4'; (111) : (1$\bar{1}$1) = 43°35; (111) : ($\bar{1}$11) = 65°14'; (001) : (111) = *37°40'; (00$\bar{1}$) : (11$\bar{1}$) = *47°20'. — Bei 100° unverändert; dekrepitiert bei höherer Temp., verliert dann W. und HFl und verwandelt sich beim Glühen an der Luft allmählich in $CuWO_4$. Ziemlich ll. in Wasser. MARIGNAC (*Compt. rend.* **55**, (1862) 888; *Ann. Chim. Phys.* [3] **69**, (1863) 77).

	Berechnet.	MARIGNAC. Gefunden.
W	43.04	43.15
Cu	14.86	14.65
Fl	17.77	18.20
H_2O	16.84	16.65

F. *Ammoniumwolframoxycuprifluorid.* $NH_4Fl,WO_2Fl_2,CuFl_2,4H_2O$. — Kristallisiert sehr leicht aus der mit NH_4Fl versetzten Lsg. von A. tetragonal. Isomorph mit $NH_4Fl,TiFl_4,CuFl_2,4H_2O$ (S. 1172). MARIGNAC. — a : c = 1 : 1.0945. Beobachtete Formen: m{110}, c{001}, r{101}, o{111}. Prismatischer Habitus. (101) : (011) = *62°56'; (001) : (101) = 47°35'; (001) : (111) = 57°8'; (101) : (110) = 58°32'. MARIGNAC. GROTH (*a. a. O.*, 602).

	Berechnet.	MARIGNAC. Gefunden.
$NH_3 + H_2O$	21.10	21.30
W	39.61	39.42
Cu	13.67	13.67
Fl	20.45	20.50

G. *Cupriphosphorwolframate.* — $CuSO_4$ gibt in der Lsg. von $4K_2O,6H_3PO_2,18WO_3,7H_2O$ keinen Nd. und wird beim Kochen, auch nach Zusatz von HCl, nicht reduziert. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **18**, (1882/83) 235). Cu_2SO_4 ist ohne Wrkg. auf die Lsg. von $9K_2O,Na_2O,2H_3PO_2,4P_2O_5,26WO_3,43H_2O$. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **21**, (1885/86) 97).

a) $Cu_3(PW_8O_{28})_2,xH_2O$. *Cupri-α-Anhydrophosphorluteowolframat.* — Man sättigt die Lsg. der Säure mit $Cu(OH)_2$ oder $CuCO_3$. — Dunkelsmaragdgrüne Tafeln. Ll. in Wasser. KEHRMANN (*Ber.* **20**, (1887) 1808; *Ann.* **245**, (1888) 46).

b) $3CuO,P_2O_5,18WO_3$. *Cupriphosphorluteowolframat.* — Ll. in Wasser. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 425).

c) $3CuO,P_2O_5,24WO_3,58H_2O$. *Cupriphosphorduodeciwolframat.* — Man gibt $CuCO_3$ zu der Lsg. der berechneten Menge $P_2O_5,24WO_3$ solange diese noch klar bleibt und verdunstet in der Luftleere. — Grüne reguläre Kristalle. Ll. in Wasser. SPRENGER (*Dissert.*; *J. prakt. Chem.* [2] **22**, (1880) 429); KEHRMANN. Gef. 3.38 % CuO, 2.027 P_2O_5, 79.62 WO_3, 14.92 H_2O, zusammen 99.947 %. SPRENGER.

d) $2CuO,P_2O_5,12WO_3,11H_2O$. *Cupriphosphortrimetawolframat.* — Aus $CuCO_3$ und der Säure. — Grüne rhomboedrische Kristalle, die leicht zu einem weißen Pulver zerfallen. PÉCHARD (*Compt. rend.* **110**, (1890) 756). Trigonal; α = 56°30' (a : c = 1 : 26534. Kombination von c{111} und r{100}. (100) : (111) = *71°55½'; (100) : (010) = 110°50'. Sehr schwache Doppelbrechung. DUFET (*Bull. soc. franç. minér.* **13**, (1890) 199). GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 875).

e) *Cupriphosphorosowolframat?* — Die gemischte Lsg. von $CuSO_4$ und von $6(NH_4)_2O,4H_3PO_3,22WO_3,25H_2O$ läßt keinen Nd. fallen, wird aber beim Kochen etwas dunkler. GIBBS (*a. a. O.*, 86).

f) *Cupriphosphorosophosphorwolframat?* — Die Lsg. von $5K_2O,2H_3PO_3,P_2O_5,24WO_3,13H_2O$ gibt mit $CuSO_4$ selbst beim Kochen und ohne oder bei Ggw. von HCl keinen Nd. GIBBS (*a. a. O.*, 95).

g) *Cupripyrophosphorwolframat.* — Konnte nicht erhalten werden. $CuSO_4$ gibt in der Lsg. von $K_2O,H_2O,3H_4P_2O_7,6K_4P_2O_7,22WO_3,42H_2O$ anfangs keinen Nd. Beim Kochen scheidet sich ein sehr blaßblaues kristallinisches Pulver ab, das kein W. enthält und entweder ein Cupripyrophosphat oder ein Kaliumdoppelsalz ist. GIBBS (*a. a. O.*, 110).

H. *Cupriborwolframat.* $2CuO,B_2O_3,9WO_3,19H_2O$. — Aus dem Baryumsalz durch doppelte Umsetzung. — Hellblaue Kristalle, die zu kristallinischen Krusten übereinander lagern. Nach GROTH (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 746) wahrscheinlich trikline Kombination von {110}, {1$\bar{1}$0}, {001}, {$\bar{1}$11}; (110):(1$\bar{1}$0) = ca. 79°; (1$\bar{1}$0):(001) = 47¼′; ($\bar{1}$11):(001) = 87°50′. KLEIN. (Abb. und nähere Angaben bei KLEIN.) Verwittert bei 100° zu einem bläulichen Pulver, wird bei 165° unter Verlust von etwa 14 Mol. H_2O weiß, bei stärkerem Erhitzen gelblich. Sll. in W., die Löslichkeit scheint nicht mit der Temp. zu steigen. Die bei 20° bereitete Lsg. von 100 T. in 25 T. W. hat D. 2.6. D. KLEIN (*Compt. rend.* **93**, (1881) 492; *Bull. soc. chim.* [2] **36**, (1881) 206; *Ann. Chim. Phys.* [5] **28**, (1883) 404). Die intensiv dunkelblaue Lsg. läßt Rot nicht durch. KAHLBAUM, ROTH u. SIEDLER (*Z. anorg. Chem.* **29**, (1902) 229).

			KLEIN.
2CuO	159	5.98	6.02
B_2O_3	70	2.63	1.91
$9WO_3$	2088	78.53	79.08
$5H_2O$	90	3.38	3.61
$14H_2O$	252	9.48	9.38
$2CuO,B_2O_3,9WO_3,19H_2O$	2659	100.00	100.00

Die Menge des W. ist das Mittel aus drei Bestimmungen. KLEIN. B_2O_3 ist aus der Differenz ermittelt. In Compt. rend. wird der Gehalt an H_2O zu 18 Mol., im Bull. soc. chim. zu 16 Mol. angegeben; diese beiden Quellen haben keine Analysen. P.

J. *Natriumcupriwolframate.* a) $3Na_2O,3CuO,14WO_3,32H_2O$. — Man mischt 70° warme Lsgg. von 1 Mol. Natriumparawolframat und 1 Mol. $CuSO_4$. — Grünlicher kristallinischer Niederschlag. VON KNORRE.

			VON KNORRE.
$3Na_2O$	186	4.38	
3CuO	238.5	5.61	5.12
$14WO_3$	3248	76.45	76.54
$32H_2O$	576	13.56	13.62
$Na_6W_7O_{24},Cu_3W_7O_{24},32H_2O$	4248.5	100.00	

b) $4Na_2O,CuO,12WO_3,32H_2O$. — Man setzt zur sd. Lsg. von Natriumparawolframat so lange wss. $CuSO_4$, bis der Nd. sich nicht mehr löst und eine schwache Trübung entsteht, filtriert schnell, befreit nach 2 bis 3 Stunden von der Mutterlauge, wäscht mit k. W. und trocknet an der Luft. — Schöne feine hellblaue Nadeln. Schmilzt bei Rotglut und erstarrt zu einer schwarzen glänzenden Masse. GONZALEZ.

			GONZALEZ.		
$4Na_2O$	248	6.73	6.70	7.29	6.69
CuO	79	2.14	2.14	2.27	
$12WO_3$	2784	75.51	75.58	75.64	
$32H_2O$	576	15.62	15.58	15.46	
$4Na_2O,CuO,12WO_3,32H_2O$	3687	100.00	100.00	100.66	

K. *Ammoniumnatriumcupripyrophosphorwolframat.?* — $CuSO_4$-Lsg. löst beim Kochen $2(NH_4)_2O,6(NH_4)_4P_2O_7,3Na_4P_2O_7,22WO_3,31H_2O$, läßt aber beim Abkühlen blaßgrünes $Cu_2P_2O_7$ fallen, das in dem Gemisch der wss. Lsgg. sofort entsteht. GIBBS (*a. a. O.*, 109).

L. *Calciumcupriwolframat.* $2CaWO_4,CuWO_4$. — *Cuproscheelit* ist pistazien- bis oliven- und lauchgrün, stark glasglänzend, körnig-kristallinisch, spaltbar nach einer Richtung. Härte 4.5 bis 5.

		TRAVERSO.	WHITNEY.
CaO	12.62	12.913	10.95
CuO	8.96	9.717	6.77
WO_3	78.43	55.500	79.69
$2CaWO_4,CuWO_4$	100.01		

TRAVERSO (*Resocconti delle Riunioni Soc. Min. Sarda* [8] **6**, 8; *C.-B.* **1903**, II, 64) fand in dem ausgesucht reinen Scheelit von Villa Salto (Sardinien) noch 1.050 % MgO, 1.100 Al_2O_3, 0.003 As, Spur Sb, 0.400 Fe_2O_3, 7.600 CO_2, 13.650 H_2O. — WHITNEY (*Proc. Cal.*

Acad. **3**, 287; *Dana's Syst.* 5. Aufl., 606) gibt außer dem obigen 0.31 FeO, 1.40 H_2O an. — Im Scheelit von Llamuco (Chile) fand DOMEYKO (*Ann. Min.* [4] **3**, (1843) 15) 18.20 CaO, 3.31 CuO, 76.32 WO_3.

M. *Aluminiumcupriwolframat.* $Al_2O_3,2CuO,9WO_3,16^1/_2H_2O$. — Durch Zusatz der konz. Lsg. des Ammoniumaluminiumwolframats zu 10 %ig. Lsg. von $CuSO_4,5H_2O$ oder zu $CuO,4NH_3$. Man trocknet (im zweiten Falle nach dem Waschen mit im Verhältnis 1:3 verd. NH_3) im Vakuum-Exsikkator. — Indigoblaues Pulver. Verliert das W. bei 200°. L. in viel Wasser. Die Lsg. gibt beim langsamen Verdunsten eine blaßblaue M., bei Verdampfung auf dem Wasserbade dunkler blaue Flocken. L. in konz. HCl und in stark verd. H_2SO_4. LLOYD C. DANIELS (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1847).

		DANIELS.	
Al_2O_3	3.86	3.80	3.82
CuO	6.01	6.07	
WO_3	78.94		
H_2O	11.19	11.39	
$Al_2O_3,2CuO,9WO_3,16^1/_2H_2O$	100.00		

N. *Aluminiumcupriphosphorwolframat.* — $9(NH_4)_2O,2Al_2O_3,4P_2O_5,9WO_3,13H_2O$ gibt mit $CuSO_4$-Lsg. einen apfelgrünen Nd., der hellblau beim Erhitzen oder bei der Fällung in der Wärme wird. Die Lsg. von $CuSO_4,4NH_3$ liefert einen tiefblauen Nd., unl. in großem Ueberschusse von NH_3. Beide Ndd. sind l. in verd. HNO_3. DANIELS (*a. a. O.*, 1852).

Kupfer und Molybdän.

A. *Molybdänkupfer.* — Die Legierungsfähigkeit ist sehr schwach. Ein 3.40 % Cu enthaltendes im elektrischen Ofen aus MoS_2 und CuO dargestelltes graues Prod. enthielt metallisches Cu und durch die Einw. der Ofenwände Kupfersilicid. LEHMER (*Metall.* **3**, (1906) 597). — Konnte im MOISSAN'schen elektrischen Ofen durch Reduktion mit Zuckerkohle nicht erhalten werden. SARGENT (*J. Am. Chem. Soc.* 22, 783; *J. B.* **1900**, 453). — Blaß kupferrot; dehnbar, wenn Mo nicht überwiegt. HIELM.

B. *Cuprimolybdate.* — Gelbgrüner Nd., wl. in W., durch Säuren und durch Alkalien zersetzbar. BERZELIUS.

a) *Basisches.* $4CuO,3MoO_3,5H_2O$. — Man versetzt sd. Lsg. von $CuSO_4$ mit konz. Lsg. von $2(NH_4)_2O,5MoO_3,3H_2O$, wobei sich rasch ein grünes, schweres, nicht kristallinisches Pulver absetzt, das sogleich auf einem Filter zu sammeln ist, weil es sonst durch andere basische Salze verunreinigt wird. Das Filtrat liefert noch dieses Salz, jedoch schon mit einem anderen helleren vermischt. Beim ferneren Eindampfen erhält man $(NH_4)_2O,CuO,5MoO_3,9H_2O$. Verliert bei 100° ohne Farbenveränderung 6.52 % H_2O (ber. für 3 Mol. 6.48), bei höherer Temp. den Rest und wird dunkel braunrot. Mit W. übergossen nimmt das wasserfreie Salz allmählich das W. wieder auf. STRUVE (*Bull. Acad. Pétersb.* **12**, 142; *J. B.* **1854**, 350).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		STRUVE.
4CuO	318	37.86	38.88
$3MoO_3$	432	51.44	49.96
$5H_2O$	90	10.70	10.75
$4CuO,3MoO_3,5H_2O$	840	100.00	99.69

b) *Normales?* — Man röstet Cuprisulfomolybdat bei niedriger Temp. — Schmilzt bei Rotglut und erstarrt kristallinisch. DEBRAY (*Compt. rend.* **96**, (1883) 1616). Vgl. a. Verb. C.

c) *Saure.* α) $2CuO,6MoO_3,13H_2O$. — Man läßt Tropfen der nach β) bereiteten Lösung schnell auf einer Glasplatte verdunsten. — Gummiartig, hell grünblau, in kaltem Wasser leicht löslich. ULLIK (*Ber. Wien. Akad.* [II] 55, 791; *J. B.* **1867**, 229).

β) $CuO,3MoO_3,9H_2O$. — Man kocht 1 Mol. $CuCO_3$ mit 4 Mol. MoO_3 und W. und läßt das Filtrat freiwillig verdunsten. — Sehr hellblaue, zu

seidenglänzenden Warzen vereinigte feine Nadeln. Swl. in k. W., sll. in h. Wasser. ULLIK.

α)	Berechnet von JÖRGENSEN.		ULLIK.	β)	Berechnet von JÖRGENSEN.		ULLIK.
2CuO	159	12.65	12.65	CuO	79.5	11.88	11.75
$6MoO_3$	864	68.73		$3MoO_3$	432	64.14	
$13H_2O$	234	18.62	18.72	$9H_2O$	162	24.06	24.61
$2CuO,6MoO_3,13H_2O$	1257	100.00		$CuO,3MoO_3,9H_2O$	673.5	100.00	

C. *Cupripermolybdat.* CuO,Mo_2O_7,H_2O. — Man erhitzt gelinde das Gemisch der Lsgg. von NH_4MoO_4 und $Cu(NO_3)_2$. — Schweres grünlich gelbes Pulver. Unl. in W., ll. in Säuren, l. in NH_3 unter Uebergang in Cuprimolybdat. Letzteres entsteht auch als schwärzlicher Rückstand beim Erhitzen unter Verlust von H_2O und O. Die k. Lsg. in verd. HCl zers. sich langsam unter Entw. von Chlor. PÉCHARD (*Compt. rend.* **114**, (1892) 1360; *Ann. Chim. Phys.* [6] 28, (1893) 558). Analysen fehlen. P.

D. *Cuprimolybdat-Ammoniake.* a) $CuMoO_4,2NH_3,H_2O$. — Man gibt die Lsg. von 24 g $CuSO_4,5H_2O$ in 30 ccm W. zu der von 13 g Ammoniummolybdat in 15 ccm W. und 40 ccm starkem NH_3, bringt auf 350 ccm, läßt mehrere Tage an der Luft stehen, wäscht mit verd. NH_3 und trocknet mit A. und Ae. Notwendig ist, daß der Gehalt an Ammoniummolybdat zu klein, oder die Verdünnung zu groß ist zur B. des Ammoniumdoppelsalzes. — Tiefblaue Prismen. Bei Ueberschuß an Ammoniummolybdat in der Lsg. bilden sich gewisse Flächen stark aus, die bei großem Gehalt an $CuSO_4$ unbedeutend bleiben. Entwickelt bei gewöhnlicher Temp. NH_3. Durch W. zers. L. in verd. NH_3; durch Abkühlen der gesättigten w. Lsg. oder Verdunsten einer verdünnteren umzukristallisieren. BRIGGS (*J. Chem. Soc.* 85, (1904) 674).

	Berechnet.	BRIGGS. Gefunden.	
CuO	28.87	28.75	28.74
MoO_3	52.29	52.66	52.53
NH_3	12.37		12.53

b) $CuMoO_4,4NH_3$. — Man fällt die Lsg. von Natriummolybdat mit überschüssigem $CuSO_4$, wäscht den lichtgrünen Nd., löst in wss. NH_3, setzt 2 Vol. A. zu und trocknet schnell zwischen Fließpapier (α) (die Fällung ist nicht vollständig), oder bewahrt die mit A. übergossene Lsg. in der Kälte auf (β). — Ultramarinblauer Nd. (α) oder dunkelblaue 0.5 cm lange Nadeln (β). Verliert an der Luft leicht NH_3 und wird, wenn auch noch NH_3 vorhanden ist, grün; nach mehrtägigem Stehen wurden 13.06 % NH_3 gef., aus Ammoniumcuprimolybdat ber. 13.22 %. Verhält sich gegen W., verd. HNO_3 und NH_3 wie $CuSO_4,4NH_3,H_2O$. A. wirkt nicht. NH_4HS löst MoO_3 und läßt CuS zurück. G. JÖRGENSEN (*Tidsskr. Phys. og Kem.* 1, 187; *Chem. Ztg. Rep.* 20, (1896) 225).

	JÖRGENSEN. (α)	(β)	(γ)
CuO	26.50	26.84	27.68
MoO_3		47.81	49.93
NH_3	21.17	21.93	22.70
$CuMoO_4,4NH_3$		96.58	100.31

(γ) Kristallisiertes Salz, einige Tage in einem geschlossenen Glase aufbewahrt. Bei (α) $NH_3 : CuO = 15 : 4$; (β) $NH_3 : CuO = 19 : 5$, $NH_3 : MoO_3 = 35 : 9$; (γ) $NH_3 : CuO = 23 : 6$; $NH_3 : MoO_3 = 27 : 7$. JÖRGENSEN.

E. *Ammoniumcuprimolybdat.* $(NH_4)_2O,CuO,5MoO_3,9H_2O$. — Scheidet sich aus der Mutterlauge von $4CuO,3MoO_3,5H_2O$ ab. Wird beim Eindampfen durch Auflösen in sd. W. von beigemengtem saurem Ammoniummolybdat getrennt. — 2. Man versetzt eine k. Lsg. von $CuSO_4$ mit überschüssigem $2(NH_4)_2O,5MoO_3,3H_2O$. — Weißblaue mkr. Rhomben. Bei 100° entweichen

7.61 % H_2O (4 Mol. = 7.11), bei 130° noch 7.67 %, in höherer Temp. NH_3 und H_2O; es bleibt eine gelbliche M., die bei heftigem Glühen schmilzt und dabei etwas MoO_3 verliert. Wl. in k. W., l. in sd. W. ohne Zersetzung. STRUVE.

Lufttrocken.	Berechnet von JÖRGENSEN.		STRUVE.
$(NH_4)_2O$	52	5.13	21.84
$9H_2O$	162	15.97	
CuO	79.5	7.85	7.64
$5MoO_3$	720	71.05	
$(NH_4)_2O,CuO,5MoO_3,9H_2O$	1013.5	100.00	

F. *Ammoniumcuprimolybdat-Ammoniak.* $(NH_4)_2MoO_4,CuMoO_4,2NH_3$. — Man fügt die Lsg. von 50 g Ammoniummolybdat in 60 ccm W. zu der von 20 g $CuSO_4,5H_2O$ in 50 ccm W. und 70 ccm konz. NH_3, füllt auf 210 ccm auf und verfährt wie bei D, a). — Hellblaue Kristalle von ähnlichen Eigenschaften wie D, a). BRIGGS.

	Berechnet.	BRIGGS. Gefunden.
CuO	17.49	17.46
MoO_3	63.52	63.58
NH_3	15.02	15.12

G. *Cuprisulfomolybdate.* — Das *Molybäntrisulfid-Cuprisulfid* ist ein schwarzbrauner, das *Molybdäntetrasulfid-Cuprisulfid* ein dunkelroter Nd., der sich beim Sammeln heller färbt. BERZELIUS.

H. *Ammoniumcuprisulfomolybdat.* — 1. Man digeriert ein Gemenge von gefälltem CuS und MoS_3 mit NH_4HS und versetzt die dunkelbraune Fl. mit verd. HCl. — 2. Man versetzt wss. Ammoniummolybdat mit ammoniakalischer $CuSO_4$-Lsg., fügt ein gleiches Vol. NH_4HS zu und kocht die dunkelrote Lsg. eine Zeit lang. — Nach (1) rötlicher Nd., nach (2) kristallinisch. Wl. in W. unter Rotfärbung. Grün im reflektierten, rot im durchgehenden Licht. DEBRAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] 61, (1861) 451).

J. *Molybdänoxyfluoridcuprifluoride.* a) $MoO_2Fl_2,CuFl_2,4H_2O$. *Bzw. Cuprifluoxymolybdat.* — Man löst 1 Mol. MoO_3 und 1 Mol. CuO in HFl, konzentriert die filtrierte Lsg. bei mäßiger Wärme und läßt in einem Bleiexsikkator über H_2SO_4 kristallisieren. Reiner und besser ausgebildet werden die Kristalle durch Lsg. in verd. HFl und allmähliches Kristallisieren. — Himmelblaue durchscheinende Blättchen. — Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.4828 : 1 : 1.0987; β = 94°51'. Sechsseitige Tafeln nach b{010}, begrenzt von c{001}, o{111}, x{21$\bar{1}$}, auch i{211}, n{120}. (110) : (11$\bar{1}$) = *49°46'; (010) : (21$\bar{1}$) = *57°28'; (21$\bar{1}$) : (2$\bar{1}\bar{1}$) = 65°4'; (211) : (2$\bar{1}$1) = 90°2'; (211) : (21$\bar{1}$) = 56°55'; (111) : (21$\bar{1}$) = *66°48'; (001) : (111) = 51°10½'; (001) : (211) = 58°31½'; (001) : ($\bar{2}$11) = 64°33'. SCACCHI (*Z. Kryst.* 20, (1892) 599; Ausz.). GROTH (*Chem. Kryst.* I, 1906, 600). — An trockner Luft unveränderlich; frei an der Luft wird W. aufgenommen und eine teigige M. gebildet, die allmählich wieder trocken wird und zuletzt ein blaues amorphes Pulver gibt. Die wss. Lsg. entwickelt beim Erhitzen und Konzentrieren HFl. Bei 115° Gewichtsverlust unter Hellgrünwerden, bei 130° wird HFl entwickelt. MAURO (*Atti dei Linc.* [5] 1ª, 194; *Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 25).

			MAURO. (Durchschnitt aus 6 Analysen).
Mo	96	28.29	28.29
O	32	9.43	
Cu	63.3	18.66	18.70
Fl	76	22.40	21.63
H_2O	72	21.22	22.94
$MoO_2Fl_2,CuFl_2,4H_2O$	339.3	100.00	

b) $MoOFl_3,CuFl_2,4H_2O$. — Man reduziert eine Lsg. von MoO_3 in HFl elektrisch und läßt in der Hitze und in CO_2-Atmosphäre Cu_2O wirken

oder setzt CuO oder $CuFl_2$ zu. Die filtrierte Lsg. wird in einem bleiernen Exsikkator über H_2SO_4 in CO_2 sich selbst überlassen. Als Nebenprod. entstehen rote metallglänzende Kristalle. — Himmelblaue monokline Blättchen. MAURO. Monoklin prismatisch; a : b : c = 1.4746 : 1 : 1.0930; β = 94°43′. Tafeln nach b{010} mit c{001}, o{111}, x{21$\bar{1}$}, seltener i{211}, n{120}. (010) : (111) = 49°46′; (010) : (211) = *59°29′; (010) : (120) = 18°47′; (010) : (21$\bar{1}$) = *57°43′; (001) : ($\bar{2}$11) = 65°10′; (211) : (21$\bar{1}$) = *57°0′; (111) : (120) = 39°54′; (120) : (21$\bar{1}$) = 43°18′; (211) : (120) = 44°25′. MAURO. SCACCHI (*Z. Kryst.* **20**, (1892) 599; Ausz.). GROTH (*Chem. Kryst.* I, **1906**, 583). Zerfließt an feuchter Luft und scheidet Cu ab. Erleidet bei 100° keinen Gewichtsverlust. L. in HFl. Die Lsg. reduziert. MAURO.

			MAURO. (Durchschnitt aus 4 Analysen).
Mo	96	28.05	28.10
O	16	4.68	
Cu	63.3	18.49	18.53
Fl	95	27.75	25.13
H_2O	72	21.03	
$MoOFl_3,CuFl_2,4H_2O$	342.3	100.00	

Der Gehalt an Fl ist zu niedrig, weil die Verb. von dem gleichzeitig entstehenden Salz a) nicht vollständig zu trennen ist. MAURO.

K. *Cupriphosphormolybdate.* — $CuSO_4$ gibt in der Lsg. von $2(NH_4)_2O,2H_3PO_2,8MoO_3,2H_2O$ keinen Nd.; das Gemenge wird beim Kochen weder allein noch nach Zusatz von HCl reduziert. Bei Ggw. von NH_3 fallen aus dem Gemisch grüne Flocken. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **18**, (1882/83) 233). — $2(NH_4)_2O,2(H.PO.(OH)_2),12MoO_3$ wird durch wss. $CuSO_4$ zu einer klaren blauen Fl. gelöst. GIBBS (*a. a. O.*, 238). — Cu_2SO_4 gibt in der Lsg. von $3(NH_4)_2O,4NH_4PO_3,10MoO_3,9H_2O$ keinen Niederschlag. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **21**, (1885/86) 116). — *Cupriphosphorluteomolybdat*, $3CuO,P_2O_5,18MoO_3$, und *Cupriphosphorduodecimolybdat*, $3CuO,P_2O_5,24MoO_3$, sind in W. ll. Niederschläge. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 424).

L. *Molybdänicupricyanid-Ammoniak.* $MoCu_2(CN)_8,4NH_3,7H_2O$. — Der violettbraune amorphe Nd., den wss. $K_4Mo(CN)_8,2H_2O$ in Cuprisalz-Lsgg. gibt, geht beim Behandeln mit konz. NH_3 in tiefgrüne Nadeln über. Das Mo ist in der Verb. fünfwertig. ROSENHEIM (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 102).

	Berechnet.	ROSENHEIM. Gefunden.
Mo	15.36	15.03
Cu	20.33	20.65
C	15.36	15.58
N	26.87	26.53
H	4.16	4.35
NH_3	10.87	10.48

M. *Cuprisilikomolybdat.* $2CuO,SiO_2,12MoO_3,31H_2O$. — Man löst $CuCO_3$ in der Säure oder verdunstet die mit $CuCl_2$ versetzte Säure über CaO. — Blaugrüne abgeplattete kubische Oktaeder. Verwittert sehr leicht. Sll. in Wasser. COPAUX (*Ann. Chim. Phys.* [8] **7**, (1906) 139).

		COPAUX.
CuO	6.35	6.24
$SiO_2,12MoO_3$	71.37	70.81
H_2O	22.27	22.47
$2CuO,SiO_2,12MoO_3,31H_2O$	99.99	99.52

Im Original ist bei den Analysen die Verb. fälschlich als Calciumsalz bezeichnet. P.

Kupfer und Uran.

A. *Cupriuranit.* $CuO,2U_2O_3$. — Durch Schmelzen von Verb. D mit Na_2CO_3 erhält man Na_2HPO_4 und nach dem Ausziehen mit W. diese aventurinähnliche kristallinische Verbindung. DEBRAY (*Compt. rend.* **52**, (1861) 44; *Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, (1861) 451; *Ann.* **115**, (1860) 50).

B. *Cupriperuranat.* $(CuO_2)_2UO_4$? — $(Na_2O_2)_2UO_4$ gibt mit $CuSO_4$ einen dunkelgrünen gelatinösen Nd. Im Filtrat ist kein H_2O_2. MELIKOFF u. PISSARJEWSKY (*Ber.* **30**, (1897) 2906).

C. *Urancuprisulfate.* a) *Uranouranicuprisulfat.* $2UO,2U_2O_3,CuO,3SO_3,4H_2O$. — *Johannit* (*Uranvitriol, Urangrün*). — Monoklin. Prismenwinkel ca. 69°, $\beta = 94°20'$. D. 3.19. Härte 2 bis 2.5. Glasglänzend, smaragdgrün, durchsichtig bis durchscheinend. L. in Wasser. — LINDACKER (*Vogl's Gangverhältn. u. Mineralreicht. Joachimsthals, Teplitz* **1857**, 95; *J. B.* **1857**, 693) gibt im Johannit an: 67.72 % $UO + U_2O_3$, 6.00 CuO, 20.02 SO_3, 5.59 H_2O; im Urangrün 36.14 $UO + U_2O_3$, 6.55 CuO, 10.10 CaO, 20.03 SO_3, 27.16 H_2O. Nach RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., *Leipzig* **1875**, II, 280) sekundäre Bildungen von zweifelhafter chemischer Natur. Ebenso b).

b) *Uranicuprisulfat.* $3U_2O_3,CuO,3SO_3,12H_2O$. — *Kupferhaltiger Zippeit* oder *Uranblüte* bildet schwefelgelbe zarte Nadeln oder spießige Rosetten oder warzige Krusten. LINDACKER fand 62.04 % U_2O_3, 5.21 CuO, 17.36 SO_3, 15.23 H_2O.

D. *Uranylcupriphosphat.* $2[(UO_2)_3(PO_4)_2],Cu_3(PO_4)_2,24H_2O$. Früher $2U_2O_3,CuO,P_2O_5,8H_2O$ geschrieben. — Natürlich als *Chalkolith* (*Tobernit, Kupferuranit, Kupferuranglimmer*). — Man vermischt wss. $UO_2(NO_3)_2$ mit einer Lsg. von $CuCO_3$ in H_3PO_4. Allmählich, besonders beim Erwärmen auf 50° bis 60°, setzen sich blaßgrüne Blättchen ab. Auch bei überschüssigem $UO_2(NO_3)_2$ bildet sich dieselbe Verb. — Verändert sich nicht durch Erhitzen mit W. auf 200°, jedoch scheint das Salz nachher etwas weniger W. zu enthalten (14.5 % statt 16.5). Beim Schmelzen mit Na_2CO_3 entsteht A). DEBRAY. — Der *Chalkolith* ist tetragonal; a : c = 1 : 2.9361. Meist quadratische Tafeln mit vorherrschendem c{001}; ferner c{101}, y{102}, o{103}, m{110}, a{100}, auch Bipyramiden 1. Stellung. (001) : (101) = 71°11½'; (001) : (103) = *44°23'; (101) : (011) = 84°2'; (103) : (013) = 59°17'. SCHRAUF (*Miner. Mitt.* **1872**, 181). In Rosetten auf Kalkuranit. SANDBERGER (*Jahrb. Miner.* **1886**, I, 250). Spaltbarkeit höchst vollkommen nach der Basis. D. 3.4 bis 3.6. Härte 2 bis 2.5. Smaragd- und grasgrün, bisweilen ziemlich variierend. Durchsichtig bis halbdurchscheinend. Verliert im Gegensatz zum Kalkuranit an trockner Luft oder in der Luftleere kein W., bei 100° 11 % = 6 Mol., beim Glühen den Rest (gef. 4.25 %). CHURCH (*J. Chem. Soc.* [2] **13**, (1875) 109).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		Künstlich. DEBRAY. Mittel.	Natürlich. BERZELIUS.	Natürlich. CL. WINKLER.
$2U_2O_3$	576	61.18	60.5	61.29	56.75
CuO	79.5	8.44	8.1	8.44	8.92
P_2O_5	142	15.08		15.57	14.25
$8H_2O$	144	15.30	16.6	15.05	14.70
$2U_2O_3,CuO,P_2O_5,8H_2O$	941.5	100.00		100.00	94.62

BERZELIUS (*Pogg.* **1**, (1824) 379; *Berz. J. B.* **4**, 146). Außerdem: CHURCH (*Chem. N.* **12**, (1865) 183), FRENZEL (*Jahrb. Miner.* **1873**, 946), GREGOR (*Phil. Trans.* **1805**; *Ann. Phil.* **5**, (1815) 281), KLAPROTH (*Beitr.* 2, 216), PISANI (*Compt. rend.* **52**, (1861) 817), PHILLIPS (*Ann. Phil.* [2] **5**, (1823) 57), WERTHER (*J. prakt. Chem.* **43**, (1848) 334). — Nach CL. WINKLER (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, (1873) 10) ist P_2O_5 zuweilen teilweise durch As_2O_5 vertreten, so daß Gemenge mit Zeunerit (vgl. Cu und As) entstehen. Die Probe, deren Analyse oben angegeben ist, war frei von As_2O_5. Sie enthielt noch 4.21 % SiO_2. — Im Chalkolith von Schlaggenwald wurde Ra gefunden. J. HOFFMANN (*Z. prakt. Geol.* **12**, (1904) 123, 172).

E. *Uranylcupriacetat?* — Die Acetate der Komponenten schießen immer gesondert an. WERTHEIM (*J. prakt. Chem.* **29**, (1843) 207); RAMMELSBERG.

F. *Uranylcuprocyanid?* — 3KCN,CuCN fällt aus UO_2Cl_2 ein blaßgelbes Pulver. GMELIN (*Handb. org. Chem.* 4. Aufl. **1**, (1848) 405).

G. *Natriumuranyl-Uranylcupriacetat.* $NaUO_2(C_2H_3O_2)_3,2UO_2(C_2H_3O_2)_2,Cu(C_2H_3O_2)_2,9H_2O$. — Man mischt die Komponenten in dem Verhältnis, daß auf 3 At. U 1 At. Cu und 1 At. Na kommen. — Schöne durchsichtige smaragdgrüne monokline Kristalle. RAMMELSBERG (*Pogg.* **145**, (1872) 158; *Ber. Berl. Akad.* **1884**, 884); ERB (*N. Jahrb. Miner. Beil.* **6**, (1889) 121). [Beide geben nähere kristallographische Daten.] a : b : c = 0.5354 : 1 : 0.9959; $\beta = 90°5$. Pseudohexagonale Kristalle, tafelig nach c. Beobachtete Formen: c{001}, b{010}, m{110}, r{101}, s{10$\bar{2}$}, q{021}, o{111}, w{$\bar{1}$11}, R{13$\bar{2}$}, x{131}, S{134}. (110) : (1$\bar{1}$0) = 56°20'; (101) : (001) = *61°48'; ($\bar{1}$02) : (001) = 42°53'; (021) : (001) = 63°20'; (111) : (101) = *64°42'; ($\bar{1}$11) : (001) = *64°35'; ($\bar{1}$32) : (001) = 60°22'; (131) : (001) = 74°11'; (134) : (001) = 41°20'. Die Kristalle sind ganz komplizierte Zwillingskristalle; bei steigender Temp. werden die

Zwillingslamellen immer feiner, bei etwa 140° werden die Kristalle hexagonal, einachsig. Wyrouboff (*Bull. soc. franç.* **24**, (1901) 100; *Z. Kryst.* **37**, (1903) 193). Verliert Kristall-W. bei 200°. Bei 250° beginnt Zers. unter Braunfärbung und Abgabe von Essigsäure. Rammelsberg. 100 T. W. lösen bei gewöhnlicher Temp. 7.43 T., 100 T. Alkohol, D. 0.795, 0.158 Teile. Erb.

			Rammelsberg.	
Na	23	1.44		1.41
3U	720	45.14	45.37	46.30
Cu	63.4	3.97	3.90	4.00
6O	96	6.02		
$9C_2H_3O_2$	531	33.28		
$9H_2O$	162	10.15	10.24	10.39
$NaC_2H_3O_2,UO_2(C_2H_3O_2)_2,2UO_2(C_2H_3O_2)_2,Cu(C_2H_3O_2)_2,9H_2O$	1595.4	100.00		

H. *Calciumuranouranicuprisulfat.* $2CaO,UO,U_2O_3,CuO,3SO_3,18H_2O$. — *Uranochalcit.* — Gras- bis apfelgrüne kleinkörnige Krusten oder Drusen von feinen Nadeln. Härte 2 bis 2.5. Analyse von Lindacker siehe unter C, a).

J. *Calciumuranocuprikarbonat.* $2CaO,2UO,3CuO,5CO_2,14H_2O$. — *Voglit.* — Kleine perlglänzende, smaragd- bis lebhaft grasgrüne rhombische Kristallblättchen mit Winkeln von annähernd 100° und 80°. Dichromatisch. — Lindacker (*Jahrb. k. k. geol. Reichsanst.* **4**, 221; *J. B.* **1853**, 849) fand 14.09 % CaO, 37.00 UO, 8.40 CuO, 26.41 CO_2, 13.90 H_2O.

Kupfer und Vanadin.

A. *Kupfervanadin.* — Man elektrolysiert $CuFl_2$ in geschmolzenem $CaFl_2$ mit geschmolzenem Cu als Kathode und einem Stab aus $V_2O_3 + C$ als Anode. Gin (*L'Electricien* [2] **25**, (1903) 5; *Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 831; *Chem. N.* **88**, (1903) 38); Dary (*L'Electricien* [2] **30**, (1905) 309). — Dient zur Herst. von Bronzen und Telephondrähten. Helouis (*Met. Ind.* **13**, (1907) 291).

B. *Cuprivanadate.* — In Ggw. von V_2O_5 gefälltes Cu enthält stets V_2O_5. Radau (*Dissert., Berlin* **1888**; *Ann.* **251**, (1889) 155).

a) *Volborthit* ist wasserhaltiges vielleicht $^1/_8$-*Vanadat*, in dem aber Cu teilweise durch Ba, Ca, Mg (s. unten) ersetzt ist. Vgl. Hess (*J. prakt. Chem.* **14**, (1838) 52). Olivgrüne bis zitronengelbe, perl- bis glasglänzende kleine sechsseitige Tafeln. D. 3.55. Credner (*Pogg.* **74**, (1848) 546). Härte 3 bis 3.5. Löst sich leicht, wenn man in die wss. Suspension SO_2 leitet. Gerland (*J. prakt. Chem.* [2] **4**, (1871) 97).

b) $3CuO,V_2O_5$. *Cupriorthovanadat.* — Durch Fällen einer Lsg. von $CuSO_4$ mit wss. NH_4VO_3 oder $Na_2O,2V_2O_5$. Der Nd. enthält etwas zuviel Vanadiumpentoxyd. [Nähere Angaben fehlen.] Gerland (*Ber.* **9**, (1876) 873).

c) $5CuO,2V_2O_5$. — Durch Umsetzung saurer Kaliumvanadate mit $CuSO_4$ entstehen apfelgrüne Ndd. mit dem annähernd konstanten Verhältnis $5CuO : 2V_2O_5$. Radau.

d) $2CuO,V_2O_5$. *Cupripyrovanadat.* — Eine w. Lsg. von V_2O_5 und Cuprisalz gibt bei fortschreitender Sättigung mit NH_3 einen gelbbräunlichen Nd., der nach dem Erhitzen schwarz wird. Carnot (*Compt. rend.* **105**, (1887) 121). — *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Eine sehr verd. Lsg. von $CuSO_4$ gibt mit Ammoniumvanadat einen Nd., der sich bei Erhöhung der Temp. löst, aber bei überschüssigem $CuSO_4$ bleibt. In der Mutterlauge gekocht, kristallisiert er in kleinen rhomboidischen, durchscheinenden, gelbgrünen Lamellen, die sich trocken wie Musivgold anfühlen. Ditte (*Compt. rend.* **104**, (1887) 1707). — Im Nd. liegt ein Gemenge, z. B. von 2 Mol. $3CuO,V_2O_5$ mit 1 Mol. $2CuO,V_2O_5$ vor, das annähernd das konstante Verhältnis $8CuO : 3V_2O_5$ ergibt. Radau (*a. a. O.*, 150).

e) CuO,V_2O_5. *Cuprimetavanadat.* — 1. Das wss. Gemisch eines Cuprisalzes mit Alkalimetavanadat gibt erst bei Zusatz von A. einen Nd. Gelb, l. in W. Hinterbleibt beim Verdunsten der Lsg. als eine dunkelgelbe amorphe Masse. Berzelius. — 2. Kocht man den Nd., der durch die Lsg. von KVO_3 (10 g in 250 ccm) in wss. $CuSO_4,5H_2O$ (17.5 g in 250 ccm) bei Siedhitze entsteht, längere Zeit in seiner Mutterlauge, so erhält man (vgl. dagegen d)) ein gelbes Prod., das annähernd diese Verb., aber durch viel K verunreinigt ist. Radau. — 3. Eine kalte Lsg. von V_2O_5 und Cuprisalz gibt bei fortschreitender Sättigung mit NH_3 einen gelbgrünlichen Nd., der beim Erhitzen braungrünlich wird. Carnot.

f) *Saure Cuprivanadate.* — α) Die Mutterlaugen der Salze c) und d) liefern beim Eindampfen oder freiwilligen Verdunsten schmutziggrüne oder braune, durch V_2O_5 etwas verunreinigte Rinden saurer Vanadate. RADAU.

β) $5CuO,2V_2O_5$. — Durch Umsetzung saurer Kaliumvanadate mit $CuSO_4$ entstehen apfelgrüne Ndd., in denen $CuO : V_2O_5$ annähernd konstant = 5 : 2 ist. RADAU.

γ) $CuO,2V_2O_5$. *Cupridivanadat.* — Scheidet sich aus dem wss. Gemisch von $CuSO_4$ und $K_2O,2V_2O_5$ als gelbe kristallinische Rinde ab. BERZELIUS.

C. *Cuprivanadylvanadat.* — Wird eine Lsg. von VO_5 in HCl gemischt mit der Lsg. von $CuSO_4$ und Natriumdivanadat, so entsteht ein dunkelgrüner kristallinischer Nd., der jedenfalls diese Verb. ist. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **21**, (1885/86) 69).

D. *Kupfersulfovanadate.* a) *Cuprosulfovanadat.* $3Cu_2S,V_2S_5$. — Der *Sulvanit* kommt derb im innigen Gemenge mit Malachit vor. Bronzegelb, an der Oberfläche stahlgrau. Härte 3 bis 4. D. 4.0. GOYDER (*Trans. Roy. Soc. S. Austr.* **1900**, 69; *Trans. Chem. Soc.* **77**, (1900) 1094; *Jahrb. Miner.* **1902**, I, 164, 165); DIESELDORFF (*Z. prakt. Geol.* **9**, (1901) 421).

b) *Cuprisulfovanadat.* — NH_4HS erzeugt in V_2O_5-haltigen Cuprisalz-Lsgg. einen Nd. von CuS, der ziemlich viel V enthält. Aus der überstehenden klaren braunen Fl. fällt HCl ein ziemlich hell braunrot gefärbtes Doppelsulfid. CARNOT.

E. *Cuprifluorvanadat.* $CuFl_2,VFl_3$.? — Entsteht bei Zusatz von VFl_3 zur Lsg. von $CuCO_3$ in HFl. Wurde nicht näher untersucht. PETERSEN (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 62).

F. *Kaliumcuprivanadat.* $K_2O,3V_2O_5,11^1/_2H_2O,2(CuO,3V_2O_5,11^1/_2H_2O)$. — Man mischt sd. Lsgg. von $3K_2O,5V_2O_5,10H_2O$ (10 g in 200 ccm. W.) und $CuSO_4,5H_2O$ (15 g in 100 ccm. W.), filtriert die braune Lsg. von dem geringen grüngelben Nd. und läßt (mehrere Monate) freiwillig verdunsten. — Gelb- oder dunkelbraune glänzende Kristalle, meist von prismatischem Habitus, häufig auch tafelförmig nach einer Prismenfläche. L. in W. (bei 18° in 100 T. 11.1 T.) RADAU. — Triklin pinakoidal. a : b : c = 0.9382 : 1 : 1.1059. α = 98°45'; β = 99°38'; γ = 85°33'. Nach der c-Axe prismatische Kombination von m{110}, n{1$\bar{1}$0}, a{100}, s{101}, r{10$\bar{1}$}, q{011}, c{001}, t{0$\bar{1}$1}. (110) : (001) = *77°25'; (100) : (101) = *36°40'; (1$\bar{1}$0) : (001) = 88°58'; (101) : (1$\bar{1}$0) = 57°24'; (101) : (110) = 50°33'; (10$\bar{1}$) : (100) = 44°20'; (10$\bar{1}$) : (110) = 64°12'; (10$\bar{1}$) : (1$\bar{1}$0) = 52°46'; (011) : (110) = 53°26'; (011) : ($\bar{1}$10) = 61°36'; (011) : (001) = 43°4'; (011) : (100) = 85°10'; (0$\bar{1}$1) : (001) = 52°01'; (0$\bar{1}$1) : (100) = 80°56'; (0$\bar{1}$1) : (1$\bar{1}$0) = 55°0'. FOCK (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 12).

		RADAU.			
K_2O	3.74	3.91			
CuO	6.31	5.86	5.89	5.96	6.02
V_2O_5	65.26	64.89	65.07	65.34	
H_2O	24.69	24.57	24.48		
$KCuV_9O_{24},17H_2O$	100.00	99.23			

G. *Calciumcuprivanadat.* — Ein *Volborthit* von Friedrichsroda bildet (a) grüne perlglänzende dünne Tafeln, D. 3.495, oder (b) graue feinkörnig-kristallinische Massen. D. 3.86, Härte 3.5. Gef. (je die beiden ersten Zahlen für (a), die dritte für (b)): 12.28, 17.53, 16.75% CaO; 44.15, 39.20, 38.56 CuO; 36.58, —, 39.32 V_2O_5; 4.62, 4.66, 5.09 H_2O. CREDNER.

H. *Baryumcalciummagnesiumcuprivanadat.* — *Volborthit* aus dem Gouvernement Perm enthält 4.64, 4.60 BaO; 4.64, 4.80 CaO; 3.26, 1.52 MgO; 36.84, 40.70 CuO; 14.74, 14.55 V_2O_5; 35.88, 33.83 H_2O. GENTH (*Am. Phil. Soc.* **1877** in *Rammelsberg's Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 1. Suppl. **1886**, 263).

J. *Aluminiumvanadinkupfer.* — Eine Legierung aus 8% Al, 1% V und 91% Cu hat die Bruchfestigkeit 52, Dehnung 32%. HÉLOUIS bei GUILLET (*Rev. Mét.* **2**, (1905) 588).

K. *Kupfer, Vanadin und Wolfram.* — Die Lsg. von $3(NH_4)_2O,V_2O_3,8WO_3,10H_2O$ und von $5(NH_4)_2O,2V_2O_4,14WO_3,13H_2O$ wird nicht von neutraler, wohl aber von ammoniakalischer $CuSO_4$-Lsg. gefällt. ROGERS u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1228). — In der Lsg. von $13(NH_4)_2O,2P_2O_5,8V_2O_5,34WO_3,86H_2O$ gibt $Cu(NO_3)_2$ keinen Nd., bei Ggw. von NH_3 einen roten, der unl. in sd. W., ll. in verd. HNO_3 ist. ROGERS (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 300). — Ammoniumsilikovanadicophosphorwolframat und die Salze, in denen SiO_2 durch TiO_2, ZrO_2, ThO_2, SnO_2 ersetzt ist, geben mit $CuSO_4$ keinen Nd., in Ggw. von NH_3 einen schmutziggrauen, der unl. in sd. W. ist. ROGERS u. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 1224).

L. *Kupfer, Vanadin und Molybdän.* — Die Lsg. von $2(NH_4)_2O,6MoO_3,V_2O_5,5H_2O$ gibt mit $CuSO_4$ keinen Niederschlag. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **18**, (1882/83) 246). Die Ammoniumphosphorvanadomolybdate geben mit $CuSO_4$ grüne Niederschläge. W. BLUM (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1858).

Kupfer und Mangan.

Uebersicht: I. *Kupfermangan*, S. 1211. — II. *Cu, Mn und O*, S. 1214. — III. *Cu, Mn und N*, S. 1216. — IV. *Cu, Mn und S*, S. 1216. — V. *Cu, Mn und Halogene*, S. 1217. — VI. *Cu, Mn und B*, S. 1218. — VII. *Cu, Mn und C*, S. 1218. — VIII. *Cu, Mn und Alkalimetalle*, S. 1218. — IX. *Kupfer, Mangan und die übrigen Metalle*, S. 1219.

I. Kupfermangan. — *Cupromangan* des Handels; zuerst 1840 durch VON GERSDORFF und kurz darauf von SCHRÖTTER dargestellt. — Cu und Mn legieren sich in allen Verhältnissen. LEWIS. — α) *Darstellung*. — 1. Man schmilzt Cu und Mn zusammen; unter Borax im Koksofen, E. A. LEWIS (*J. Soc. Chem. Ind.* 21, (1902) 842); in $BaCl_2$, das im Sandtiegel im Kryptolofen geschmolzen ist, ŽEMCŽUŽNY, URASOFF u. RYKOWSKOFF (*Ann. St. Petersb. Poyt. Inst.* 8, (1907), 29; *J. russ. phys. Ges.* 38, (1906) 1050; *Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 253) (in trocknem Wasserstoff, SAHMEN (*Z. anorg. Chem.* 57, (1908) 22); ist weniger gut, ŽEMCŽUŽNY, URASOFF u. RYKOWSKOFF); unter einer Holzkohlendecke in Tiegeln, die mit MgO ausgekleidet sind, bei 1300° im Gebläsegasofen, WOLOGDINE (*Rev. Mét.* 4, (1907) 27); dabei nimmt Mn aber C auf, ŽEMCŽUŽNY, URASOFF u. RYKOWSKOFF. Man kann auch im Koksofen Legierungen mit etwa 30, 50, 80, 90% Mn und aus ihnen die andern darstellen. Schmilzt man im MgO-Tiegel Mn durch die Flamme eines C_2H_2-O-Gebläses und trägt Cu ein, wobei durch die Flamme eine reduzierende Atmosphäre über der Schmelze erhalten wird, so kann man Legierungen mit 5% bis 70% Mn erzeugen. WOLOGDINE. — 2. Schwarzkupfer wird mit überschüssigem Mn_2Si erhitzt. Si reduziert Cu_2O, und die Legierung wird siliciumfrei. GLOGER (*Metall.* 3, (1906) 253). Schmilzt man Cu mit sehr manganreichem Ferromangan und Si im Tiegel, so bedeckt eine Schicht von Eisensilicid das Kupfermangan. DICK (*D. R.-P.* 30295; *Engl. Pat.* 6172 (1884)). — 3. Kupferhammerschlag (2 T.) wird mit geglühtem MnO_2 (1 T.) und so viel C, wie zur Reduktion nötig ist, im Graphittiegel 6 bis 8 Stunden im Windofen und schließlich im Gebläseofen geglüht. 10% bis 30% Mn legieren sich. VON GERSDORFF u. JAWORSKY bei SCHRÖTTER (*Ber. Wien. Akad.* 63, (1871) 453). Es bleiben 10% Mn unreduziert und gehen in die Schlacke; die Abnutzung des Tiegels und der Verbrauch an C ist bedeutend; besser werden CuO und Mn_2O_3 (aus $MnCl_2$ von der Darst. des Cl oder aus $MnCO_3$) durch C im Flammofen reduziert. 5% bis 30% Mn legieren sich. ALLEN (*Chem. N.* 22, 194; *C.-B.* **1870**, 772). Man neutralisiert ein Gemenge der Lsgg. von $CuCl_2$ und $MnCl_2$ (aus der Chlorkalkfabrikation) durch $CaCO_3$, fällt durch $Ca(OH)_2$ und reduziert durch Verschmelzen mit C die Hydroxyde. C. SCHWARZ u. WEISHUT (*D. R.-P.* 95443 (1896)). — 4. Man erhitzt ein Gemenge von 5 g CuO, 5 g $CuCl_2$ und 5 g Mn_3O_4 mit 3 g CaC_2 und schmilzt dann unter $CaCl_2$ zusammen. Bei der lebhaften Rk. scheidet sich viel C aus, noch mehr, wenn CuO fehlt. 8.88% Mn legieren sich. VON KÜGELGEN (*Z. Elektrochem.* 7, (1901) 563).

β) *Konstitution*. — Die Legierungen bilden eine ununterbrochene Reihe von festen Lsgg. oder Mischkristallen. ŽEMCŽUŽNY, URASOFF u. RYKOWSKOFF; SAHMEN. Die Untersuchungen von LEWIS lassen auf zwei Reihen von Mischkristallen mit einer Mischungslücke von 20% bis 95% Cu schließen. Es existiert eine Verb. $CuMn_4$, WOLOGDINE; das dieser Verbb. entsprechende Maximum des Schmelzdiagramms ist wohl durch Aufnahme von C in das Mn veranlaßt worden. ŽEMCŽUŽNY, URASOFF u. RYKOWSKOFF. — Auf die Mikrostruktur des Cu hat 1% Mn keinen Einfluß; bei 5% Mn verschwinden die großen Kristalle des Cu und erscheinen kleinere, umgeben von einem Eutektikum; dieses nimmt zu, (das kristallisierte Cu ab) mit wachsendem Gehalt an Mn, bis es bei etwa 50% Mn der Hauptbestandteil ist, entsprechend einer Legierung mit 46.61% Mn; in dieses Eutektikum, das sich beim Erstarrungspunkt aus Legierungen mit 5% bis 50% Mn ausscheidet, bettet sich später ein anderer harter Gefügeteil, Mn mit wenig Cu in Lsg., ein, der bei 90% Mn die Hauptmenge ausmacht. LEWIS. Die Kurve der beginnenden Erstarrung hat, außer zwei der Erstar-

rung der gesättigten festen Lsg. und des Eutektikums $CuMn_4 + Mn$ entsprechenden Horizontalen, vier Aeste mit zwei Minima bei 40 % und 89 % Mn und einem der Verb. $CuMn_4$ entsprechenden Maximum bei 78% Mn; letzteres gibt auch das Diagramm der Härtezahlen. Die Legierungen mit 0 % bis 40 % Mn erstarren bei 1065° bis 850° zu homogenen Mischkristallen von Cu und $CuMn_4$, die mit 40 % bis 78 % Mn scheiden bei 850° bis 1130° primär Kristalle von $CuMn_4$ aus, während bei 850° die Mutterlauge in Form eines gesättigten Mischkristalls erstarrt. Zwischen 78 % und 89 % Mn sind von 1130° bis 1010° die primär abgeschiedenen Kristalle $CuMn_4$ von einer eutektischen Mischung $Cu + CuMn_4$ umgeben, bei höherem Gehalt an Mn bis 1275° Kristalle des Mn von einem Eutektikum $CuMn_4 + Mn$. WOLOGDINE. Das Schmelzdiagramm hat die Form einer kontinuierlichen Kurve, die ein Minimum bei 33.5 At.-% Mn und 868° aufweist. Die Abkühlungskurven der verschiedenen Legierungen haben einen Haltepunkt, keinen eutektischen; es existieren feste Lsgg. von verschiedener Konzentration. Die korrigierte Kurve der beginnenden Erstarrung liegt mit allen Punkten unterhalb der Schmelzkurve, die sie nur im Minimum berührt. ŽEMČUŽNY, URASOFF u. RYKOWSKOFF. Entsprechend weist die Kurve der elektrischen Leitfähigkeit bei etwa 33 At.-% Mn ein flaches Minimum auf. FEUSSNER u. LINDECK. S. unten. Die Kurve des Beginns der Kristallisation fällt bis 20 % Cu allmählich, bis 40 % Cu steiler, bis 55 % Cu noch steiler ab, erreicht langsam ein Minimum bei 65 % Cu und 866° und steigt dann erst allmählich, hierauf steiler. Die Kurve, die angibt, bei welcher Temp. der letzte Rest der Schmelze bei einer Abkühlungsgeschwindigkeit von 0.8° bis 1° in der Sekunde kristallisiert, entspricht nur zwischen 65 % und 100 % Cu obigem Verlauf; bei 0 % bis 30 % Cu verläuft sie steil von 1218° bis 872° und geht dann flach zum Minimum. Sie ist aber keine wahre Grenzkurve des Zustandsgebiets der Mischkristalle, da die Legierungen von 0° bis 65 % Cu inhomogen sind und erst durch längeres Glühen homogen werden, während die Legierung mit 65% Cu schon bei schneller Abkühlung homogen kristallisiert. SAHMEN.

γ) Physikalische Eigenschaften. — Die *Mikrostruktur* (vgl. a. S. 1211) zeigt nach Aetzung mit NH_3 ein feines unregelmäßiges Netzwerk. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig* **1894**, 125). Die Mikrostruktur gleicht bis 40 % Mn der des Cu mit heterogenen Dendriten, bei 40 % bis 78 % Mn erscheinen in wachsendem Maße weiße harte Kristalle auf dunklerem Grunde, über 70 % Mn gleicht das Aussehen dem des gehärteten Stahls. Abschrecken bei verschiedenen Tempp. ändert die Struktur nicht. WOLOGDINE. — Die *Farbe* der Legierungen mit 5% Mn ist messinggelb, mit 10 % Mn blaßgelb, von 20 % Mn ab grau, SAHMEN; mit 10 % Mn rötlich, mit 30 % Mn poliert zinnweiß, auf dem körnigen Bruche eisengrau, BEHRENS; mit 12 % Mn auf der frischen Drehfläche grau, bald messinggelb, mit 15 % Mn grau, VALENCIENNES (*Compt. rend.* **70**, 607; *C.-B.* **1870**, 243); mit 0 bis 40 % Mn mehr oder weniger rötlich, allmählich immer mehr grauweiß. WOLOGDINE. Eine Legierung von nicht angegebener Zus. [da sie sehr streckbar sein soll, wohl unter 8 % Mn, P.] ist rötlichweiß, nach längerer Zeit grün angelaufen, BERGMANN; mit 4 % Mn kupferrot, 10% Mn rötlichgrau, 15 % Mn gelblichgrau. DÜRRE (*Handb. Eisengiessereibetrieb*, 3. Aufl., **1890**, 285). — Die *Dichte* nimmt von 0 bis 50 % Mn ab; es ist $D.^{15.5}$:

% Mn	1	5	10	15	20	25	30	40	50
	8.935	8.757	8.425	8.102	8.284	7.782	7.746	7.324	7.332

Die D. der Legierungen mit mehr als 50 % Mn kann schlecht festgestellt werden, da sie schwer frei von Blasen zu erhalten sind. — Die *Härte* wächst mit zunehmendem Gehalt an Mn, so daß die 50 %ige Legierung nicht mehr gefeilt werden kann. LEWIS. Die Härte nimmt bis etwa 70 % Mn allmählich (etwas unregelmäßig), dann plötzlich stark bis 78 % Mn zu, sinkt darauf schnell bis 86 % Mn und steigt schließlich wieder; im einzelnen:

% Mn	0	1.6	4.8	11.8	14.12	18.5	20	22.25	30.3	33.6	35.6
Härte: kg/qmm	50	68.4	78	72	75	82	121	155	130	124	131

% Mn	40	49.1	60	62	74.75	75.22	79.0	80.7	81.3	86.0	93.0
Härte: kg/qmm	146	187	180	180	193	199	374	247	215	201	241

Wologdine. Härte nach der Mohs'schen Skala bis 60 % Mn 3, 70 % bis 80 % Mn 3 bis 4, 90 % Mn 4, 98 % Mn 6 bis 7. Sahmen. Härte bei 2.94 % Mn 83, bei 4.40 % 95, bei 6.56 % 101. Guillet (*Étude industr. des alliages mét.* **1908**, 757). Vgl. Kurnakoff u. Žemczužny (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 10). Bei 10 % Mn ist die Härte der Kristalle 3, der lichteren Grundmasse 3.1, bei 20 % Mn 3.1 bzw. 3.2, bei 30 % Mn nahezu gleichförmig 3.2. Behrens. Schon mit 12 % Mn sehr hart. Valenciennes. — Läßt sich bis 40 % Mn kalt und heiß *bearbeiten*, Wologdine, bis 30 % Mn kalt und heiß walzen. Sperry (*Brass World* **1**, 255; *Metall.* **3**, (1906) 250); nur heiß, Lewis; bis 40 % Mn walz- und hämmerbar, Guillet (*Compt. rend.* **144**, (1907) 847, 1008; *Rev. Mét.* **4**, (1907) 627); bis 8 % Mn ziemlich gut walzbar, bei 12 % bis 15 % sehr brüchig, Weiller (*St. u. Eisen* **10**, (1890) Nr. 391). Am besten zu walzen ist die Legierung mit 5 % Mn, am besten zu schmieden die mit 6 % Mangan. C. Heusler (*Sitzungsber. Ver. Beförd. Gewerbfl.* **1881**, 75). Mit 9 % Mn kalt hämmerbar ohne zu reißen, von Kügelgen; mit 3 % bis 8 % Mn duktil wie Messing, Valenciennes; Legierungen [von welcher Zus.?, vgl. Manganeisen] lassen sich zu dünnem Blech walzen und zu feinem Draht ausziehen, ohne zu brechen oder zu reißen, Prieger; eine Legierung mit 5 % bis 30 % Mn läßt sich hämmern und ziehen und ist beträchtlich zäher als Cu; mit 25 % Mn in der Wärme sehr hart und brüchig, nach dem Erkalten leicht zu walzen und elastisch. Allen. Legierungen mit 2 % bis 15 % Mn lassen sich ohne Reißen stanzen. Heusler (*Dingl.* **285**, (1892) 113). Von 0 % Mn ab schwer zu bearbeiten, immer spröder. Wologdine. Ueber die Sprödigkeitszone vgl. a. Guillet (*Rev. Métall.* **4**, (1907) 627; *Compt. rend.* **144**, (1907) 847, 1008).

Die Legierungen haben die absolute *Festigkeit* 26 bis 41 kg/qmm, Elastizitätsgrenze 15 bis 20 kg/qmm, Dehnung 19 % bis 29 %, Kontraktion 31 % bis 47 %, nach dem Walzen bis 80 %. Heusler. Die Zugfestigkeit des Cu wächst mit einem bis 26 % steigendem Zusatz von Mn (von 13.83 auf 29.7 t/Quadratzoll), während die Dehnbarkeit allmählich bis fast Null bei 32 % Mn abnimmt. Lewis. Vgl. a. Sperry. Eine 2 Stdn. bei 600° angelassene Legierung mit 5.32 % Mn hat in kg/qmm die Elastizitätsgrenze 8.9 und die Bruchfestigkeit 30.9; Verlängerung 57.5 %, Striktion 75 %. Huntington (*Rev. Mét.* **5**, (1908) 443). Eine Legierung mit 4.5 % Mn verträgt bei 200° 750 Biegungen, das gewöhnliche Cu 450. Le Blant (*Rev. Mét.* **5**, (1908) 446). Die Festigkeit der Legierungen mit 5 % bis 6 % Mn ändert sich mit der Temp. sehr wenig:

Temperatur	15°	100°	200°	300°	400°
Festigkeit: kg/qmm	35.9	35.6	35.7	33.5	25.9
Dehnung %	40.0	32.4	36.5	37.1	23.7
Kontraktion %	72.7	60.2	52.4	51.9	

Rudeloff (*Mitt. Techn. Versuchsanst.* **1893**, 292; **1895**, 29). — Legierungen mit 3 % bis 20 % Mn *klingen* wie Bronze. Valenciennes.

Erstarrungspunkte:

nach Lewis:

% Mn	0	1	5	10	15	20	25	30	40	50	60
	1065	1080	1060	1000	935	915	890	885	880	865 (1220)	870 (1205)°

% Mn	70	80	90	95
	880 (1210)	885 (1180)	860 (1200)	— (1210°)

nach Wologdine:

% Mn	0	5	11	11.8	12.8	19.3	24	27.7	35.3	40.0	46.7	49.11	62.0
	1080	1050	980	975	960	920	895	875	850	845	860	880 (845)	1020°

% Mn	70.0	75.63	78	85.68	88	89.1	91.4	91.8	98.9	100
	1090 (850)	1115	1140	1125 (1000)	1075 (1000)	1005	1037	1090 (1005)	1240	1275°

nach Žemczužny, Urasoff u. Rykowskoff:

At.-% Mn		2.51	5.48	9.75	12.50	16.85	21.35	23.51
Beginn der Kristallisation	1084	1071	1050	1005	994	942	919	892°
Ende der Kristallisation		1048	1016	970	947	916	892	885°

At.-% Mn	27.30	30.25	34.03	38.76	48.00	57.75	72.70	77.80
Beginn der Kristallisation	880	870	868	877	918	992	1091	1122°
Ende der Kristallisation	874	868	868	873	905	947	1035	1072°

At.-% Mn	80.34	85.51	87.70	89.42	93.00	95.00	100
Beginn der Kristallisation	1140	1175	1185	1200	1225	1240	1260°
Ende der Kristallisation	1090	1129	1150	1165	1195	1216°	

nach Sahmen:

At.-% Mn	0	1.2	5.7	11.4	22.4	33.1	38.3	43.5	48.6	58.5
Beginn der Kristallisation	1084	1074	1047	986	918	873	866	873	894	970°
Ende der Kristallisation	1084	1061	1011	957	889	873	866	867	871	875°

At.-% Mn	63.4	72.9	82.2	91.2	95.6	98.3	100
Beginn der Kristallisation	1008	1117	1165	1182	1206	1209	1218 (1214)°
Ende der Kristallisation	872	874	?	1148?	1143	1190	1218 (1214)°

Die Legierung mit 15% Mn fließt leicht. Valenciennes.

Sämtliche Legierungen sind bei gewöhnlicher Temp. nicht *magnetisierbar.* Sahmen. — Der spezifische elektrische *Widerstand* steigt bei 30% Mn fast proportional mit der Menge des Mn, der Temperaturkoeffizient wird schon bei 7% Mn fast Null, die Thermo-EMK hat sehr kleine negative Werte; im einzelnen

% Mn	3.5	4.4	6.25	7.8
Spez. Widerstand in Mikrohm/cm/qcm	14.99	17.56	23.61	28.43
Temperaturkoeffizient	0.000222	0.000185	0.000075	0.000026

% Mn	12.3	24.95	30.0
Spez. Widerstand in Mikrohm/cm/qcm	43.0	81.2	107.3
Temperaturkoeffizient		0.000005	0.0000018
Thermo-EMK gegen Cu für 1° Temperaturunterschied in Mikrovolt	—1.4	—2.4	—3.2

Der Widerstand steigt bei den Legierungen mit 3.5% bis 6.25% Mn geradlinig mit der Temp. und erreicht bei denen mit höherem Gehalt an Mn bei 40° bis 60° ein Maximum. Feussner u. Lindeck (*Abh. Phys. Techn. Reichsanst.* 2, (1895) 511; vgl. a. *Z. Instrumentenk.* 9, (1889) 233). Die Leitfähigkeit ist bei 22% Mn 3.89% von der des hartgezogenen Kupfers. Sperry.

δ) Chemische Eigenschaften. — Die Legierung mit 15% Mn scheint an der Luft unveränderlich zu sein. Valenciennes. Die mit 70% bis 80% Mn zerfallen in wenigen Wochen an der Luft zu Pulver, die mit 90% Mn nicht, Lewis; sämtliche mit 78% bis 100% Mn unter Verbreitung eines charakteristischen Geruchs, Wologdine; nur, wenn sie Carbide enthalten, Žemčužny, Urasoff u. Rykowskoff. — Ueber die Oxydierbarkeit vgl. a. Cu, Ni und Mn. Sd. W. greift teilweise an. Wologdine. Schon bei kleinem Gehalt an Mn durch Seewasser nicht angreifbar. Carnot (*Iron* 26, Nr. 657; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* 44, (1885) 489). — Eine Legierung mit 18% Mn wird von HNO_3 leicht gelöst, von sd. H_2SO_4, die mit 2 Vol. W. verdünnt ist, von HCl und Hg wenig angegriffen. Schrötter. Legierungen mit 0% bis 35% Mn werden von HNO_3 angegriffen, von verd. H_2SO_4 nicht. Sahmen. — Mit HCl versetzte $FeCl_3$-Lsg. greift mit wachsendem Gehalt an Mn leichter an. Žemčužny, Urasoff u. Rykowskoff. — J wirkt auf $CuMn_4$ fast nicht, färbt alle anderen Gefügeteile schwarz. Wologdine.

ε) Anwendung. — Zum Desoxydieren von Cu und seinen Legierungen, Levitzky (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 39, (1880) 64), Carnot; wozu 1/4% bis 1/2% Mn genügt, Heusler; vgl. a. S. 613. Zur Darst. anderer Legierungen. In Fällen, wo Korrosion durch starke Erhitzung oder W. vermieden werden soll. Lewis; Archbutt (*J. Soc. Chem. Ind.* 21, (1902) 844); C. u. F. Heusler.

ζ) Analysen. — Zus. von Handelsprodukten bei Pufahl (Muspratt's *Techn. Chem.* 4. Aufl. 4, (1893) 2171); Priwoznik (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* 40; *Z. angew. Chem.* 1893, 181), Biermann (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 37, (1878) 184); H. Winter (*Glückauf* 44, (1908) 50).

II. Kupfer, Mangan und Sauerstoff. A. *Cuprioxydmanganioxyd.* a) $3CuO,Mn_2O_3$. — Wenn man in die ammoniakalische Lsg. von Cu-Drehspänen, die mit KOH versetzt ist, allmählich so viel Lsg. von $MnCl_2$ tropft, daß auf 4 oder 5 Mol. CuO die 1 Mol. Mn_2O_3 entsprechende Menge $MnCl_2$ kommt, so erhält

man einen tiefschwarzen Nd., der bei 100° einen bräunlichen Ton annimmt und sich in HCl unter Entw. von Cl löst. Die überstehende Fl. ist tiefblau. Setzt man bei 4 Mol. CuO die Lsg. von $CuO,4NH_3$ auf einmal zu, so enthält der Nd. bei 100° 43.47% Mn_2O_3; nimmt man 3 Mol. CuO, so weist der Nd., wenn er durch Zutropfen gebildet ist, bei 100° 44.06% Mn_2O_3 auf (während die überstehende Fl. blaßblau ist); wenn er bei schnellem Zugießen gefallen ist, 50.38% Mn_2O_3 (bei 100°). E. A. SCHNEIDER (*Am. Chem. J.* 9, (1887) 271).

	bei 100°	SCHNEIDER.			Geglüht.	SCHNEIDER.	
CuO	60.12	54.54	56.51		CuO	57.45	59.08
Mn_2O_3	39.88	40.28	40.02		Mn_3O_4	40.96	41.63
$3CuO,Mn_2O_3$	100.00	94.82	96.53			98.41	100.71

Die beträchtlichen Fehlbeträge bei den Analysen sind auf anhaftendes W. und auf SiO_2, das aus dem KOH stammt, zurückzuführen. E. A. SCHNEIDER.

b) $2CuO,Mn_2O_3$. — Verfährt man wie bei a), fügt aber die 3 Mol. CuO entsprechende Lsg. auf einmal zur Lsg. von $MnCl_2$, so enthält der Nd., bei 100° getrocknet, 50.38% Mn_2O_3, geglüht 50.71% Mn_3O_4 (ber. 49.87% Mn_2O_3). — Setzt man wss. $MnCl_2$ Tropfen für Tropfen zu konz. ammoniakalischer Lsg. von $CuCl_2$, die vorher mit überschüssigem KOH versetzt ist, so erhält man Ndd., die nach dem Glühen 49.40% und 53.43% CuO aufweisen. E. A. SCHNEIDER.

c) CuO,Mn_2O_3. — Aus $CuO,4MnO_2$ bei heller Rotglut. GORGEU (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 1167).

B. *Cuprimanganite.* $CuO,xMnO_2,yH_2O$. — a) *Von wechselnder Zusammensetzung.* — Versetzt man wss. $MnSO_4$ mit wss. $CuSO_4$ und $(NH_4)_2S_2O_8$ und erhitzt zum Sieden, so fallen, auch in Ggw. von NH_3, $NH_3 + (NH_4)_2SO_4$ und $NaC_2H_3O_2$, Ndd. mit wechselndem Cu-Gehalt. SALINGER (*Zur Kenntnis der Manganite, Dissert., Berlin* 1902, 14; *Z. anorg. Chem.* 33, (1903) 331).

b) $CuO,4MnO_2$. α) *Wasserfrei.* — Durch wiederholte Einw. von verd. Cuprisalz-Lsg. auf MnO_2,H_2O in Pastenform. — Wird bei heller Rotglut zu CuO,Mn_2O_3 zersetzt. GORGEU.

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Bildet sich neben $3Cu(OH)_2,CuSO_4$, wenn man eine Lsg. von KBr nach Zusatz von $CuSO_4$ und $KMnO_4$ zur Trockne verdampft, wobei sämtliches Br aus dem KBr frei wird. Die Umsetzung ist nicht vollständig, wenn man vom $CuBr_2$ ausgeht, da sich dann das unl. und durch $KMnO_4$ schwerer angreifbare $3Cu(OH)_2,CuBr_2$ bildet. BAUBIGNY u. RIVALS (*Compt. rend.* 124, (1897) 955).

C. *Manganocuprimanganite.* a) $2(MnO,CuO),2MnO_2,3H_2O$? — *Lampadit* oder *Kupfermanganerz* ist schwarz, erdig. D. 3.1 bis 3.2, nach FRENZEL (*Jahrb. Miner.* 1873, 801) D.[20] 2.95. — Nach KERSTEN (*Schw.* 66, (1832) 1) 4.9% CuO, 75.2 Mn_2O_3, 20.9 H_2O, ohne Entw. von O beim Glühen; nach RAMMESBERG (*Pogg.* 54, (1841) 546) 17.23% CuO, 54.41 MnO, 9.35 O, 18.01 H_2O; nach BÖTTGER (das.) 15.98 CuO, 54.48 MnO, 9.71 O, 14.88 H_2O.

b) $MnO,4CuO,7MnO_2,8H_2O$. — Man gibt zur Lsg. von 2.5 g $CuSO_4,5H_2O$ (1 Mol.) und 3.16 g $KMnO_4$ (2 Mol.) in je 200 ccm W. allmählich unter Kühlen und Schütteln 200 ccm H_2O_2, wäscht den braunen Nd. mit k. W., saugt ab und trocknet bei 105°. Andere Verhältnisse geben Ndd. von nicht einfacher Formel. SALINGER (*Dissert.*, 31).

		SALINGER.
MnO	6.21	6.72
CuO	27.87	27.82
MnO_2	53.31	54.16
H_2O	12.61	12.74
$MnO,4CuO,7MnO_2,8H_2O$	100.00	101.44

c) $(MnO,CuO),5MnO_2,9H_2O$. — Der *Lepidophait* von Kamsdorf (Thüringen) ist rötlichbraun, wadähnlich. D. 2.89 bis 3.04 nach dem Austrocknen an der Luft. Von JENKINS gefunden: 9.59% MnO, 11.48 CuO, 58.77 MnO_2, 21.05 H_2O (berechnet 9.50, 10.62, 58.20, 21.68). WEISBACH (*Jahrb. Miner.* 2, (1880) 109).

D. *Cupripermanganat.* — Zerfließlich. MITSCHERLICH. Lichtabsorption verd. Lsgg. bei PFLÜGER (*Ann. Phys.* [4] 12, (1903) 430).

III. Kupfer, Mangan und Stickstoff. A. *Cupripermanganat-Ammoniake.* $Cu(MnO_4)_2,xNH_3$. a) *Mit* 2 *Mol.* NH_3.? — Man sättigt die Lsg. von 1 Mol. $KMnO_4$ in W. von 10° unter Kühlung mit wss. NH_3, fügt die Lsg. von 1 Mol. $Cu(NO_3)_2$ zu, saugt den kristallinischen Nd. ab, wäscht mit Eiswasser und trocknet über CaO, das mit etwas NH_4Cl gemischt ist. Klobb (*Compt. rend.* **103**, (1886) 384). — [Diese Verb., für die keine Analyse angegeben wird, ist wohl identisch mit der folgenden auf ganz ähnliche Art dargestellten. P.]

b) *Mit* 4 *Mol.* NH_3. — 1. Man fügt zu einer Lsg. von 10 g $CuSO_4,5H_2O$ in 40 g W. und 15 bis 18 ccm NH_3 bei 8° 75 ccm bei 8° gesättigte Lsg. von $KMnO_4$, saugt schnell und möglichst vollkommen ab und trocknet in der Kälte über H_2SO_4 oder CaO. — 2. Nimmt man nur gerade so viel NH_3, daß das Cu in Lsg. bleibt, so erhält man den Nd. langsamer in besseren Kristallen. — Violettschwarzes kristallinisches Pulver. Kann 1 bis 2 Stdn. ohne Veränderung aufbewahrt werden. Explodiert durch Schlag. Entzündet sich beim Erhitzen oder Reiben im Mörser unter Entw. von NH_3 und einer Oxydwolke und unter Zurücklassen einer voluminösen leichten Asche. L. in W. unter leichter Zers., in verd. H_2SO_4 unzersetzt. Klobb (*Bull. soc. chim.* [3] 3, (1890) 509).

	Berechnet.	Klobb. Gefunden. nach (1)	(2)
Mn	29.69	29.32	29.13
NH_3	18.42	18.45	

B. *Manganonitrat-Cuprioxyd.* $Mn(NO_3)_2,3CuO,3H_2O$. — Nach A. Werner (*Ber.* **40**, (1907) 4445) das mit Gerhardtit (S. 798) isomorphe Hexolsalz $Cu_2(OH)_4,Cu(OH)_2,Mn(NO_3)_2$. — 1. Man läßt blaues $Cu(OH)_2$ mit konz. Lsg. von $Mn(NO_3)_2$ kochen. — 2. Braunes $4CuO,H_2O$ gab mit k. Lsg. von $Mn(NO_3)_2$ nur einmal nach 3 Mon. die Verb. Sie konnte auch bei abgeänderten Bedingungen des Vers. und beim Kochen nicht wieder erhalten werden. — Grünes Pulver, u. Mk. feine gruppierte Nadeln. Wird an der Luft oberflächlich braun. Mailhe (*Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 382; *Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 176).

	Berechnet.	Mailhe. Gefunden. nach (1)		nach (2)	
MnO	15.1	15.5	15.6	15.8	15.7
N_2O_5	22.9	21.6	21.4	21.3	21
CuO	50.4	50.5	50	49.8*)	49.6

*) Im Bull. soc. chim. ist [wohl infolge eines Druckfehlers] 48.8 angegeben.

IV. Kupfer, Mangan und Schwefel. A. *Manganosulfat-Cuprioxyde.* a) $MnSO_4,24CuO,xH_2O$. — Aus $Cu(OH)_2$ und k. wss. $MnSO_4$ wie $7ZnSO_4,24CuO$. — Grüne Flocken. (Gef. auf 4 Mol. CuO 0.167 Mol. $MnSO_4$, ber. 0.166). Recoura (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1415).

b) $MnSO_4,3CuO,xH_2O$. — Aus $Cu(OH)_2$ und sd. wss. $MnSO_4$ wie das Zinksalz. — Graugrüne Flocken. (Gef. auf 4 Mol. CuO 1.32 Mol. $MnSO_4$; ber. 1.333). Recoura.

c) $MnSO_4,2CuO,3H_2O$. — $Cu(OH)_2$ wird in wss. $MnSO_4$ von mittlerer Konzentration gekocht. $4CuO,H_2O$ reagiert nicht. Man wäscht mit W. und trocknet bei gewöhnlicher Temp. — Grünes amorphes Pulver. Verliert sein Kristall-W. bei 200° bis 250°. Mailhe (*a. a. O.*, 392 bzw. 176).

	Berechnet.	Mailhe. Gefunden.	
MnO	19.5	18.5	18.7
SO_3	22	21.4	21.3
CuO	43.5	44	44.6

B. *Manganocuprisulfate.* $(Mn,Cu)SO_4,xH_2O$. a) *Allgemeines.* — Trocknes pulvriges $MnSO_4$ löst sich reichlich in gesättigter Lsg. von $CuSO_4$. Retgers (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 583). — Durch Auflösen von $MnSO_4$ in einer gesättigten

Lsg. von $CuSO_4$ oder umgekehrt erhält man bei etwa 20° schön blaue kristallinische Krusten, die im ersteren Fall überwiegend $CuSO_4,5H_2O$, in letzterem überwiegend $MnSO_4,7H_2O$ enthalten. Die ersteren sind etwa $2MnSO_4,5CuSO_4,35H_2O$ (gef. 8.80 % MnO, 24.48 CuO, 28 SO_3, 38 H_2O); die letzteren etwa $3MnSO_4,2CuSO_4,25H_2O$ (gef. 19.98 MnO, 14.20 CuO, 28.12 SO_3, 37.8 H_2O). Schäuffele (*Rev. scient. industr.* [4] **1**, 137; *J. B.* **1852**, 340). — Die aus einer Lsg. von gleichen Mol. $CuSO_4,5H_2O$ und $MnSO_4,7H_2O$ anschießenden Kristalle haben immer die trikline Form der einfachen Salze, die anfangs sich absetzenden enthalten aber Cupri-, die zuletzt erscheinenden Manganosalz in größerer Menge. Rammelsberg (*Pogg.* **91**, 321; *J. B.* **1854**, 14). — Nach Weltzien (*Ann.* **91**, 293; *J. B.* **1854**, 15) beträgt in den Mischkristallen von der Form des $CuSO_4,5H_2O$ das MnO höchstens $^1/_{12}$ vom Gewicht des CuO. — Man erhält bei 0 % bis 2.18 % $CuSO_4,5H_2O$ trikline, dem reinen $MnSO_4,5H_2O$ ähnliche, bei 5.11 % bis 38.52 % $CuSO_4,7H_2O$ blaßblaue monokline und bei über 91.05 % $CuSO_4,5H_2O$ dunkelblaue trikline, dem reinen $CuSO_4,5H_2O$ ähnliche Mischkristalle. Retgers. Bei 21° erhält man aus den gesättigten Lsgg. der Einzelsalze in allen Mischungsverhältnissen nur trikline Pentahydrate in federartigen Aggregaten. Hollmann (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 204). Die Glühgewichtskurven treffen die Temperaturachse auf der Kupferseite bei etwa —20°, der Spaltungstemperatur des $CuSO_4,7H_2O$. Hollmann (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 98). Die isomorphe Reihe $(Mn,Cu)SO_4,5H_2O$ enthält keine Lücke. Stortenbeker (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 111); wodurch die früheren Angaben (*a. a. O.* **17**, (1895) 648) berichtigt sind. Grenzen der stabilen Mischungen für triklines $(Mn,Cu)SO_4,5H_2O$: 100 bis 90.8 und 2.11 bis 0 Mol.-% Cu, Retgers; Lsg. 100 bis 15.9 und 10.27 bis 0, Kristalle 100 bis 22.9 und 10.5 bis 0 Mol.-% Cu, Stortenbeker; für monoklines $(Mn,Cu)SO_4,7H_2O$: 37.8 bis 4.92 Mol.-% Cu, Retgers; Lsg. 15.9 bis 10.27, Kristalle 23.5 bis 16 Mol.-% Cu, Stortenbeker. $(Mn,Cu)SO_4,7H_2O$ kann bei Sommertemperatur in $(Mn,Cu)SO_4,5H_2O$ übergehen; bleibt es in Kristallen in der Lsg., so wird, unbeeinflußt von der Temp., die äußere Schicht reicher an Cu; ein nach der Basis tafelförmiger Kristall gibt u. Mk. zwischen gekreuzten Nikols viereckige farbige Streifen, deren Farbe um so stärker wird, je mehr die Auslöschung sich ihrem Maximum nähert, und bei dessen Ueberschreiten fast in die Komplementärfarbe umschlägt. Stortenbeker. Die Spaltungskurve der Mischkristalle $(Mn,Cu)SO_4,7H_2O$ hat unweit 21° ein Maximum. Hollmann (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 574).

b) $MnSO_4,CuSO_4,H_2O$. — Aus den stark konz. Lsgg. der Bestandteile fallen durch einen großen Ueberschuß von konz. H_2SO_4 mkr. Kristalle. Étard (*Compt. rend.* **87**, (1878) 604).

c) $MnSO_4,CuSO_4,2H_2O$. — Man verfährt wie bei $2FeSO_4,CuSO_4,3H_2O$. — Blaßgelbe kleine Kristalle. (Gef. 15.32 % Mn, 19.81 Cu, 55.54 SO_4; Mn : Cu : SO_4 : H_2O = 28 : 31 : 58 : 56). Scott (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 567).

C. *Mischkristalle von* $(NH_4)_2SO_4,MnSO_4$ *und* $CuSO_4$. — $2(NH_4)_2SO_4,MnSO_4,CuSO_4,12H_2O$ bildet lichtblaue große rhombische Tafeln und Säulen. Bei 160° bis 170° wasserfrei. (Gef. 13.15 % $(NH_4)_2O$, 9.0 MnO, 10.03 CuO, 40.52 SO_3, 27.31 H_2O; ber. 13.16, 8.98, 10.06, 40.48, 27.52). Vohl (*Ann.* **94**, 60; *C.-B.* **1855**, 308).

V. Kupfer, Mangan und Halogene. — *Manganocuprochlorid* und *Manganocuprichlorid* konnten nicht dargestellt werden. Saunders (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 127).

Manganochlorid - Cuprioxyd. $MnCl_2,3CuO,xH_2O$. — Nach A. Werner das Cuprihexolsalz $Cu_2(OH)_4.Cu(OH)_2.MnCl_2$, wasserfrei oder mit 1 Mol. H_2O. — a) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man kocht mehrere Stunden frisch gefälltes $Cu(OH)_2$ in $MnCl_2$-Lsg. (1 : 1), wäscht das apfelgrüne Pulver mit k. W. und trocknet bei 100°. Weitere 9 stündige Behandlung mit sd. Lsg. von $MnCl_2$ ändert die Zus. nicht (s. Analyse 3). G. André (*Compt. rend.* **106**, (1888) 855).

		André. Gefunden.		
	Berechnet.	1.	2.	3.
Mn	13.15	13.56	13.53	13.40
Cl	16.98	16.84	16.75	16.76
Cu	45.48	44.74	44.38	44.84

b) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Durch Einw. von braunem $4CuO,H_2O$ auf $MnCl_2$-Lsg. von mittlerer Konz. ziemlich schnell, noch schneller beim Kochen. — Schön grünes Pulver in hexagonalen Blättchen. W. zers. nicht.

$Cu(OH)_2$ gibt in der Kälte ein amorphes gleich zusammengesetztes Pulver. MAILHE (*a. a. O.*, 377, bzw. 176).

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.	
Mn	12.6	12.8	12.9
Cl	16.3	17	16.9
CuO	54.4	54	53.8

VI. Kupfer, Mangan und Bor. — Durch Legieren von 30 %ig. Mangankupfer mit B erhält man eine sehr schwach magnetisierbare Legierung. HEUSLER.

VII. Kupfer, Mangan und Kohlenstoff. A. *Mangankupfercyanide.* a) *Manganocuprocyanid.* — KCN,CuCN gibt mit Manganosalzen einen gelbweißen Nd., l. in Säuren unter Entw. von HCN. ITTNER (*Beiträge z. Gesch. der Blausäure, Freiburg u. Konstanz* 1809). 3KCN,CuCN fällt weiß. GMELIN (*Handb. org. Chem.*, 4. Aufl., **1**, (1848) 405).

b) *Manganocuprocupricyanid.* — Manganomanganicyanid fällt die Cuprisalze grau. RAMMELSBERG (*Pogg.* **42**, (1837) 124).

c) *Manganocupricyanid.* $2Mn(CN)_2,Cu(CN)_2$. — Braunroter Nd. DESCAMPS (*Ann. Chim. Phys.* [5] **24**, (1881) 178).

B. *Ammoniummanganocuprocyanid.* $(NH_4)_2MnCu_2(CN)_6$. — Man setzt zu der heißen Lsg. des Natriumsalzes (VIII, C) eine kalt gesättigte, äquivalente Mengen von NH_4NO_3 enthaltende Lsg., filtriert und läßt erkalten. — Weiße sechsseitige luftbeständige Prismen. P. STRAUS (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 14).

		STRAUS.
NH_4	9.65	9.61
Mn	14.74	14.73
Cu	33.78	33.66
CN	41.82	41.99
$(NH_4)_2MnCu_2(CN)_6$	99.99	99.99

C. *Cupripermanganat-Pyridin.* $Cu(MnO_4)_2,4C_5H_5N$. — Man fügt zu 1 l W. 40 ccm n.Lsg. von $KMnO_4$, 40 ccm äquivalentes wss. $CuSO_4$ und 80 bis 100 ccm 10 %ig. Pyridin, filtriert nach 1- bis 2 stündigem Stehen und trocknet schnell. Aus konz. Lsgg. von $KMnO_4$ und $CuSO_4$ fallen zu feine Kristalle, die sich schlecht filtrieren lassen. — Violetter kristallinischer Nd. Der trockne verliert leicht Pyridin. Verpufft bei 65°. Wl. in W., ll. in Pyridin. Verbrennt lebhaft beim Befeuchten mit konz. H_2SO_4 oder durch starken Druck. Nach Verlust von Pyridin unl. in Wasser. KLOBB (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 606; *Compt. rend.* **118**, (1894) (1271).

	Berechnet.	KLOBB. Gefunden.				
Cu	10.25			9.97	10.30	10.30
Mn	17.81		17.62	17.48		
C	38.87	38.77				
H	3.24	3.81				

VIII. Kupfer, Mangan und Alkalimetalle. A. *Mischkristalle von* $K_2SO_4,MnSO_4$ *und* $CuSO_4$. — $2K_2SO_4,MnSO_4,CuSO_4,12H_2O$ hat Eigenschaften wie IV, C. Gef. 21.54 % K_2O, 8.12 MnO, 9.06 CuO, 36.61 SO_3, 24.67 H_2O (ber. 21.50, 8.12, 9.09, 36.59, 24.70). VOHL.

B. *Kaliummanganocuprocyanid.* $K_2MnCu_2(CN)_6$. — Man versetzt die k. Lsg. von 20 g 3KCN,CuCN in 60 g W. mit der von 6 g Manganoacetat in 40 g W., erhitzt auf dem Wasserbade zum Zusammenballen des Nd. von $Mn(CN)_2$, filtriert, läßt erkalten, wäscht die Kristalle mit etwas verd. Mutterlauge nach, bis sich u. Mkr. vierseitige Prismen von 3KCN,CuCN zeigen und kristallisiert aus der Mutterlauge unter Zugabe von etwas W. um. — Weiße würfelförmige, manchmal an den Ecken abgestumpfte Kristalle. Beständig, solange etwas feucht. Wird bei anhaltendem Trocknen über H_2SO_4, jedenfalls durch Oxydation, mißfarbig und braun. Unl. in W., auch beim Kochen nur oberflächlich zerstört, aber bei Zugabe von verd. Säuren zers. Durch w. Lsg. von Na_2CO_3, zum großen Teil durch KOH zers., beim Erkalten z. T. zurückgebildet. STRAUS.

			Straus.
	Auf wasserfreies Salz umgerechnet.		
K	18.79	18.52	18.69
Mn	13.24	13.28	13.16
Cu	30.36	30.60	30.57
C	17.35	17.38	17.35
N	20.24	20.28	20.24
$K_2MnCu_2(CN)_6$	99.98	100.06	100.01

C. *Natriummanganocuprocyanid.* $Na_2MnCu_2(CN)_6$. — Man versetzt kalt 50 %ig. Lsg. von 20 g 3NaCN,CuCN mit der von 5 g Manganoacetat in möglichst wenig W., erhitzt, filtriert heiß und läßt erkalten. — Weiße vierseitige Prismen, die sich unter Zers. nur eines Teils aus W. umkristallisieren lassen. Läßt sich viel leichter ohne Zers. trocknen und aufbewahren als das Kaliumsalz (B). Straus.

		Straus.
	Auf wasserfreies Salz umgerechnet.	
Na	12.01	12.14
Mn	14.36	14.18
Cu	32.90	33.11
C	18.79	18.61
N	21.93	21.71
$Na_2MnCu_2(CN)_6$	99.99	99.75

IX. Kupfer, Mangan und die übrigen Metalle. A. *Kaliumstrontiummanganocuprinitrit.* — Stellt man auf die bei $K_2SrCu(NO_2)_6$ (S. 1148) beschriebene Weise eine Lsg. von KCl, $SrCl_2$ und $MnCl_2$ in $NaNO_2$ her und setzt wss. $CuCl_2$ zu, so fällt eine dunkle isomorphe Mischung, die 0.63 % Mn, nach Abzug der 0.20 % Cl entsprechenden Menge 0.46 % Mn, als Nitrit enthält. U. Mk. Würfel mit isotropen und anisotropen Feldern. Przibylla (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 460).

B. *Mischkristalle von* $(NH_4)_2SO_4$ (*bzw.* K_2SO_4), $MgSO_4$, $MnSO_4$ *und* $CuSO_4$. — $3K_2SO_4$, $MgSO_4$,$MnSO_4$,$CuSO_4$,$18H_2O$ erhält man aus den berechneten Mengen der einzelnen Salze durch freiwilliges Verdunsten. Schön hellblaue Tafeln und Säulen, die bei 150° wasserfrei werden. Gef. 22.12 % K_2O, 3.18 MgO, 5.56 MnO, 6.04 CuO, 37.59 SO_3, 25.5 H_2O (ber. 22.09, 3.13, 5.56, 6.23, 37.60, 25.39). Vohl. — Das Ammoniumsalz hat entsprechende Zus. und Eigenschaften. Vohl.

C. *Kupfermanganaluminium.* — Führt man in 30 %ig. Kupfermangan Al ein, so erhält man eine stark magnetische Legierung. Fr. Heusler (*Verh. d. physik. Ges.* 5, (1903) 219). Der höchste Grad der Magnetisierbarkeit wird, auch bei Legierungen mit 10 % und weniger Mn, erreicht, wenn der Gehalt an Al auf 50 % des Gehalts an Mn steigt, also Mn und Al im Verhältnis der At.-Gew. vorhanden sind, und wenn man die Legierung durch längeres Erhitzen altert. Der Bruch ist homogen und dicht. Eine Legierung mit 30 % Mn und 15 % Al bewahrt bei 300° ihre Festigkeit; eine mit 16 % Mn und 8 % Al ist noch hart, wird aber bei abnehmendem Gehalt an Mn immer weicher und dehnbarer. Fr. Heusler (*Sitzungsber. Ver. Gewerbfl.* **1903**, 277; *Z. angew. Chem.* **1904**, 260); Isabellen-Hütte (*D. R.-P.* 144340 (1902); 144584 (1902)); Fr. Heusler, W. Starck u. E. Haupt, auch mit F. Richarz (*Verh. d. physik. Ges.* 5, (1903) 220; *Schrift. naturf. Ges. Marburg* [5] **13**, (1904) 237). Geringe Magnetisierbarkeit tritt in 25 % bis 28 % Mn enthaltendem Cu schon bei 5 % Al ein. Hadfield (*Chem. N.* **90**, (1904) 180; *Engng.* 78, (1904) 308). Die Umwandlungstemperaturen steigen im allgemeinen mit zunehmendem Gehalt an Mn und, wenn dieser gleich bleibt, durch mehr Al. Der Ferromagnetismus bleibt nach Zusatz unmagnetischer Metalle, wird durch Pb erhöht. Eine Legierung mit 61 % Cu, 27 % Mn, 12 % Al ist noch bei 310° magnetisierbar, eine mit 76 % Cu, 16 % Mn, 8 % Al über 160° unmagnetisch, bei Ggw. von Pb bei 60° bis 70°. Zu starkes Erhitzen setzt die Magnetisierbarkeit wesentlich und dauernd herab. E. Haupt (*Naturw. Rundsch.* **21**, 69; *C.-B.* **1906**, I, 906). Eine Legierung aus 60 % Cu, 25 % bis 27 % Mn und 12 % Al ist nach dem Gießen schwach magnetisch, wird unmagnetisch durch Erhitzen auf 170° und Abschrecken in k. W., dauernd stärker magnetisch durch längeres Erhitzen auf 80° bis 150°. Zusatz von Pb macht schmelzbarer, erniedrigt den Umwandlungspunkt und liefert bei ge-

eignetem Erhitzen eine stärker magnetische Legierung. HADFIELD. Eine Legierung mit 60.49 % Cu, 22.42 % Mn, 11.65 % Al und eine mit 68 % Cu, 18 % Mn, 10 % Al, 4 % Pb zeigt eine Magnetisierungs- und Hysteresiskurve von derselben Form wie bei den ferromagnetischen Metallen und eine mit der Stärke des Feldes bis 28 wachsende Permeabilität. FLEMING u. HADFIELD (*Proc. Roy. Soc.* [A] 76, (1905) 271). Die Permeabilität der Legierungen mit 15 % Al und 23.5 % Mn, sowie der mit 10.7 % Al, 20.5 % Mn und 1.2 % Pb steigt bei andauerndem Erhitzen auf 110°, sinkt wieder bei 165°. Bei letzterer Temp. wird der größte Wert des Hysteresiskoeffizienten η erreicht. GUMLICH (*Ann. Phys.* [4] **16**, (1905) 535; *Elektrot. Z.* **26**, (1905) 203). Das Maximum der Magnetisierbarkeit wird ganz allgemein erreicht, wenn auf 1 At. Al 3 At. der beiden anderen Metalle entfallen und Al sowohl mit Mn wie mit Cu in chemischer Bindung ist, also in der Verb. Cu_3Al das Cu durch Mn isomorph ersetzt wird. Schreckt man eine bei Rotglut geschmiedete Legierung mit 20 % und weniger Mn und 6 % und mehr Al (vgl. a. HEUSLER (*Sitzungsber. naturf. Ges. Marburg* **1905**, 98; *C.-B.* **1906**, I, 817)) in k. W. oder Hg ab, so ist sie unmagnetisch; altert man sie, am besten in sd. Xylol einige Stunden, so erreicht sie schnell das Maximum der Magnetisierbarkeit und hat keine oder eine verschwindend kleine Hysteresis; letztere wird bei langsamem Erkalten und darauffolgendem Altern (während die Magnetisierbarkeit nicht leidet) groß, und zwar um so stärker je langsamer die Umwandlungstemperatur bei der Erkaltung durchlaufen wird. ASTEROTH (*Dissert., Marburg* **1907**; *Verh. d. physik. Ges.* **10**, (1908) 21; *Naturw. Rundsch.* **23**, (1908) 249); FR. HEUSLER u. F. RICHARZ (*Z. anorg. Chem.* **61**, (1909) 265). Die Permeabilität einer Legierung mit 25 % Mn und 12.5 % Al nimmt durch Abschrecken bei 600° ab, wird aber weitgehend durch Abschrecken bei höherer Temp. wiederhergestellt. Auch Aenderungen der Hysteresis mit der Temp. an dieser Stelle. ROSS (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **27**, (1906/7) 88). Permeabilität und Hysteresis der Legierung mit 25 % Mn und 12.5 % Al nehmen mit steigender Temp. ständig ab, bis bei 310° die Legierung praktisch unmagnetisch wird. Die Permeabilität fällt allmählich bei Erhöhung der Temp. von 0° bis 500°. Beim Abkühlen erscheint die magnetische Suszeptibilität wieder bei etwa 350°, ist aber viel kleiner als vor dem Erhitzen auf 500°, und nimmt bei wiederholtem Erhitzen auf 520° weiter ab. Abschrecken von hoher Temp. (z. B. 750°) verringert die Permeabilität beträchtlich; beim Eintauchen in fl. Luft wird sie teilweise wieder hergestellt; wiederholtes Abschrecken gibt jedesmal eine Verringerung. J. G. GRAY (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **28**, 403; *Sc. Abstr.* [A] **11**, (1908) 525). Eine Legierung mit 16 % Mn, 8 % Al und wenig Pb ist fast gar nicht magnetisch, wird es aber beim Erhitzen, am stärksten auf 340°, und langsames Abkühlen mit starker Hysteresis. Durch Abschrecken wird sie unmagnetisch, nachher in fl. Luft gebracht magnetisch, zeigt darauf bei Zimmertemp. geringe Hysteresis. GRAY (*Proc. Roy. Soc.* [A] 77, 256, 516; *C.-B.* 1906, I, 1147). Die Permeabilität bei der Wiederannahme der Zimmertemperatur ist um so kleiner je höher die Anlaßtemperatur war, wenn das Maximum einen bestimmten Betrag nicht überschreitet, wird dann aber wieder größer mit wachsender Anlaßtemperatur. HILL (*Phys. Rev.* 23, (1906) 498). Die D. der magnetisch gemachten Legierungen ist höher als die der unmagnetischen. HILL (*Phys. Rev.* **21**, (1905) 335). Frisch gegossene Legierungen haben sehr unbeständige Struktur; sie ändert sich mit der Zeit, schnell bei wiederholtem Magnetisieren. Die Legierung mit 8 % Al und 32.1 % Mn, sowie die mit 9.7 % Al und 25.6 % Mn ist schwach, die mit 14.3 % Al und 28.6 % Mn nur etwas magnetisch. Letztere erleidet beim Aendern der magnetisierenden Kräfte eine größere Ausdehnung als die andern (etwa ein Drittel der maximalen beim Fe). Eine Legierung mit 15.9 % Al und 23.9 % Mn hat höhere Permeabilität als die andern, viel höhere, wenn sie vom Schmp. als wenn sie von Rotglut abgekühlt wird. Allgemein kann die Permeabilität durch fortgesetztes Erhitzen stark vermehrt werden. J. C. MC LENNAN (*Phys. Rev.* **24**, 449; *Sc. Abstr.* [A] **10**, (1907) 456). In magnetischen Feldern dehnen sich die Legierungen im allgemeinen aus, in sehr starken ziehen sie sich zusammen. AUSTIN (*Verh. d. physik.*

Ges. **6**, (1904) 211). Der kritische Punkt, nach dessen Erreichen die Legierung beim Abkühlen unmagnetisierbar ist, hängt von der Struktur ab. Er beträgt bei der auf dem Bruche feinblättrigen Legierung mit 9.7 % Al, 18.1 Mn, 71.2 Cu 125°; bei der spröden auf dem Bruche muschligen mit 9.8 Al, 26.1 Mn, 63.3 Cu 209°; bei der feinkörnigen mit 12.3 Al, 22.1 Mn, 65.4 Cu ~240°. Viele andere Einzelheiten a. a. O. Magnetisch wirksam (vgl. oben) ist die Atomkombination Mn,Al; Cu und Ueberschuß von Mn und Al fungieren als Lösungsmittel. Take (*Sitzungsber. naturf. Ges. Marburg* **1905**, 35; *Verh. d. physik. Ges.* **7**, (1905) 133; *Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 864, 888, 890; *Naturw. Rundsch.* **22**, (1907) 209, 211). Vgl. a. Maurain (*Gén. civ.* **52**, (1908) 191).

Kupfer und Arsen.

Uebersicht: I. *Kupferarsenide.* a) Allgemeines, S. 1221. — b) Bestimmte Verbb., S. 1223. — II. *Cu, As und O.* A. Cupriarsenite, S. 1225. — B. Cuproarsenate, S. 1228. — C. Cupriarsenate, S. 1229. — III. *Cu, As und N*, S. 1233. — IV. *Cu, As und S*, S. 1234. — V. *Cu, As und C*, S. 1236. — VI. *Cu, As und K*, S. 1238. — VII. *Cu, As und Na*, S. 1239. — VIII. *Kupfer, Arsen und die übrigen Metalle*, S. 1241.

I. Kupferarsenide. — Der *Semi-Whitneyit* mit 96.2 % Cu und 3.8 % As ist ein Gemenge von natürlichem Cu mit Arsen. G. A. Koenig (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, (1902) 404). — a) *Allgemeines.* — Vgl. a. unter b). — α) *Darstellung.* — Cu und As werden zusammengeschmolzen. Selbst bei großem Ueberschuß von As, das von dem Cu und von Boraxglas überdeckt wird, lassen sich Legierungen mit höchstens 44 % As erzeugen, an Cu reichere durch Zusatz von Cu zur Ausgangslegierung. Man arbeitet im Graphittiegel in einem besonderen Gasflammofen oder im Kryptolreagensrohrofen. K. Friedrich (*Metall.* **2**, (1905) 484; **5**, (1908) 530). Man erzeugt erst eine an As reiche Legierung und tropft diese in Cu, das unter Holzkohle geschmolzen ist, ein, worauf man umrührt und bei aufgelegtem Deckel erkalten läßt. Stansbie (*J. Soc. Chem. Ind.* **25**, (1906) 47). Man trägt die berechnete Menge As, das in Papier gewickelt ist, in geschmolzenes Cu ein, wobei sich von kleineren Mengen As wenig verflüchtigt, rührt tüchtig um, erhitzt im bedeckten Tiegel unter Holzkohle 1 Stde. auf 800° im Muffelofen, so daß sich überschüssiges As verflüchtigt, läßt erkalten und wäscht mit A., wss. KOH und verd. HNO_3. Hiorns *Electro-Chem. Metall.* **3**, (1904) 648; *Chem. N.* **89**, (1904) 200; *J. Soc. Chem. Ind.* **25**, (1906) 617).

β) *Konstitution.* — Durch Zusammenschmelzen entstehen bis 44 % As die Verbb. Cu_5As_2, wahrscheinlich Cu_3As, nicht Cu_6As und Cu_2As, K. Friedrich; es bilden sich Cu_3As, Cu_5As_2, Cu_2As, Hiorns. Die Schmelzpunktkurve zeigt vier Horizontale bei 711°, 683°, 603° und 307°, von denen die drei ersten eutektische sind, ein sichtbares Maximum bei 70.88 %, höchstens 71.4 % Cu (für Cu_3As ber. 71.8) und 830°, ein verdecktes bei 67.2 % bzw. 68.2 % Cu (für Cu_5As_2 ber. 67.9). Sinkt die Temp. der Schmelzen vom Schmp. des Cu bis zu dem Minimum bei 683° unter die durch dieses Kurvenstück begrenzten Werte, so scheidet sich von 100 % bis 78.5 % Cu eine gesättigte feste Lsg. von Cu mit 4 % As ab; die Zeiten der Kristallisation werden auf der 683° entsprechenden Geraden gleich Null; dadurch wird der Gehalt der Mutterlauge an Cu bis 78.5 % herabgedrückt. Von 78.5 % bis 70.88 % Cu zwischen 683° und 830° findet dagegen Anreicherung der Mutterlauge an Cu durch Ausscheidung von Cu_3As statt, bis 70.88 % Cu erreicht sind. Auf dem dritten Kurvenaste zwischen 70.88 % und 67.2 % Cu bei 830° bis 711° erscheinen Mischkristalle von Cu_3As mit As, die gesättigt etwa 70.4 % Cu enthalten, wobei die Zeitdauer der Kristallisation 0° wird. Nun tritt eine Umwandlung in Cu_5As_2 ein, und bei weiterer Abkühlung scheidet sich dieses primär aus der Schmelze aus, bis der eutektische Punkt 603° erreicht ist, unter dem neben Cu_5As_2 eine andere Kristallart (VI) erscheint. Die Ursache der Wärmetönung auf der Horizontalen (Kristallart V) bei 307° ließ sich nicht feststellen. In den Schliffbildern erscheinen bei 79.16 % Cu in dem Eutektikum bei elektrolytischer Aetzung in verd. HNO_3 perlenschnurartig aufgereihte schwarze Kristallite von Cu, bei 77.78 % Cu an ihrer Stelle regellos gelagerte weiße Kristalle von Cu_3As, die bei zunehmendem Gehalt an As wachsen und schöne Aetzfiguren zeigen.

Sinkt der Gehalt an Cu unter 70.88 %, so tritt (schon über 68.32 % Cu in sehr kleinen Mengen) neben den gelblichen Mischkristallen von Cu_3As mit As der bläuliche Gefügeteil Cu_5As_2 auf, der beim Aetzen mit ammoniakalischer Lsg. von $2NH_4Cl,CuCl_2$ heller bleibt als Cu_3As. Verschwindet letzteres, so erscheint ein Eutektikum, dessen dunkler Bestandteil nicht ermittelt werden konnte. Zwischen 71.4 % und 68.2 % Cu treten in dem blauen Körper noch gelbliche Stäbe auf, die beim Abschrecken nach völliger Erstarrung verschwinden, und aus ersterem vielleicht durch Verlust von As entstehen. Eine Legierung mit 57.02 % Cu zeigt helle Kristalle VI in einem Eutektikum Cu_5As_2-VI. Nach einjährigem Lagern zerfällt VI in dunklere und hellere Streifen. K. FRIEDRICH. — Durch Zusatz von As zum Cu fällt die Kurve der Erstarrungspunkte (vgl. a. unten) erst allmählich bis 14 % As bei 910°, dann steil bis zum eutektischen Punkte 685° bei 19.2 % As (Cu_5As), steigt steil bis 708° bei 22 % As, allmählich bis 747°, wo sich Cu_3As mit 28.34 % As abscheidet; diesem folgt bei dem Maximum 807° und 32.2 % As die Verb. Cu_5As_2; dann fällt die Kurve allmählich zu einem Minimum bei 695° und etwa 35 % As, steigt, bis bei 740° mit 37.34 % As die Verb. Cu_2As sich bildet, und fällt bis 702° bei 41 % As. Bei diesem Gehalte und 43 % As enthält das Eutektikum wahrscheinlich die Verbb. Cu_2As und Cu_3As_2, von denen die letztere nicht identifiziert werden konnte. (Mikrophotographien vieler anderer Legierungen a. a. O.) HIORNS. — Die vollständigste feste Lsg. liegt vielleicht bei 0.25 % As oder darunter. STANSBIE.

γ) *Eigenschaften.* — Vgl. a. S. 639, 647, 671. — Die Farbe (an Schliffen u. Mk. bei vollem Tageslichte betrachtet) ist bei Ggw. von wenig As die des Cu, wird dann blasser, bei 19.2 % As blaßblau, bei 28.3 % As tieferblau, bei 30 % As hellpurpurn, bei 32.2 % As rötlichpurpurn, bei 37.2 % As fast weiß mit einem schwach bläulichen Ton. Die Struktur der bestimmten Verbb. entsprechenden Legierungen ist gleichförmig, die der anderen zeigt polygonale Körner oder Kristalle, die durch das gestreifte Eutektikum getrennt sind. HIORNS. — Mit 100 % bis 85 % Cu ungemein zähe, mit wachsendem Gehalt an As immer spröder, so daß Legierungen mit 72 % Cu sich schon durch einen leichten Hammerschlag zertrümmern lassen. K. FRIEDRICH. — Erstarrungspunkte (s. a. oben):

nach HIORNS:

% As	0.1 bis 3.0	4 bis 5	6 bis 10	11 bis 13	13 bis 15	16 bis 18
	1060 bis 1020	1010	1000 bis 965	950 bis 920	920 bis 900	810 bis 790°

% As	19.2	20 bis 23	23 bis 27	28.34	32.19	33 bis 35	37.24	41
	685	690 bis 720	720 bis 748	750	807	780 bis 695	740	702°

nach K. FRIEDRICH (Beginn der Kristallisation):

% Cu	100.00	96.05	91.57	86.43	83.06	80.45	79.16	77.78	73.44	71.82
	1084	1030	966	878	810	726	702	697	790	818°

% Cu	70.88	68.65	68.32	67.30	66.02	63.17	60.57	57.71	57.21	56.02
	830	827	822	812	787	757	716	669	661	651°

— Die elektrische Leitfähigkeit ist bedeutend niedriger als die des Cu (vgl. S. 643, 647); die Kurve hat bei 4 % As, der Grenze der Lösungsfähigkeit des As in Cu, einen scharfen Knick; im einzelnen beträgt der Widerstand von 110 mm langen und 8.3 mm dicken Stäben bei 17°:

% As	0	1.03	2.08	4.06	4.37	5.03	7.41	11.30
Mikrohm	0.01825	0.07227	0.10738	0.19505	0.24700	0.29110	0.40435	0.64960

K. FRIEDRICH. Für Cu mit einer Spur As ist die Leitfähigkeit $61.055 - 0.16134\,t + 0.0002948\,t^2$, bei 2.8 Vol.-% As: $12.867 - 0.0094757\,t + 0.000005743\,t^2$, bei 5.4 Vol.-% As: $6.296 - 0.0032498\,t + 0.0000623\,t^2$. MATTHIESSEN u. VOGT (*Pogg.* **122**, (1864) 19). — Schmelzen, die reich an As sind, stoßen noch nach dem Erstarren reichliche Dämpfe von As aus. Der König verliert am Rande mehr As als in der Mitte. Beim Erhitzen einer Legierung mit 59.67 % Cu unter Luftzutritt treten schon bei 180° As-Dämpfe auf, nach zweistündigem Erhitzen auf 315° unter häufigem Rühren bleibt eine bräunliche voluminöse M. mit 75.50 % Cu und 11.93 % As zurück. Durch wiederholtes Erhitzen in H ist der größte Teil des As zu entfernen, z. B. von 40.33 % auf 4.68 % bei 310°; vgl. KERL (*Metall. Probierkunst* **1882**, 274).

Beim Abschrecken arsenreicher Legierungen (bis 73 % Cu) in W. oder Oel scheidet sich nahezu reines As als brauner Schlamm ab. — Legierungen mit weniger als 70.88 % Cu färben sich beim Behandeln mit einer ammoniakalischen Lsg. von $2NH_4Cl,CuCl_2$ in kurzer Zeit rot, die an Cu reichen bleiben ungefärbt. K. FRIEDRICH. — Die Wrkg. von verd. HNO_3, D.[1·2], erreicht unter 0.25 % As ein Minimum; 1 g der Legierung gibt mit 15 ccm Säure, die 5.926 g HNO_3 enthält:

% As	0.00	0.05	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
ccm NO	217	164	152	153	159	169	179	190	196	202	213
mg salpetr. Säure in Lsg.	129	100	82	96	102	107	111	120	122	119	129

STANSBIE (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, (1906) 1074; vgl. a. 48).

δ) *Anwendung.* — Soll Bronze und anderen Legierungen größere Elastizität, Festigkeit und Dichte geben. BÜLLES (*D. R.-P.* 46214 (1888)). Für Heizröhren und Herdplatten. LEWIS (*Engng.* 76, (1903) 754).

b) *Bestimmte Verbindungen.* — In diesem Abschnitte sind auch, der Uebersichtlichkeit halber, Prodd. aufgeführt, die nicht als eigentliche chemische Verbb. aufgefaßt werden können. Vgl. a. unter a).

α) $Cu_{30}As$. — Ist jedenfalls eine Mischung von Cu mit Arsenid, die bei Reduktion von Cupriarsenat durch CO über 550° entsteht. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 59).

β) $Cu_{15}As$. — Ein Erz aus Chile enthielt 7.5 % As. BERTRAND (*Ann. Min.* [7] **1**, (1872) 413).

γ) Cu_9As. — Der *Whitneyit* ist derb oder sehr feinkörnig-kristallisch, hämmerbar, D. 8.25 bis 8.64, Härte 3.5. Blaßrötlich oder graulichweiß, läuft gelblich-bronzefarben bis bräunlichschwarz an. Enthält gewöhnlich Spuren von Ag.

		GENTH (1868).
Cu	88.38	88.54
As	11.62	11.46
	100.00	100.00

GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 27, (1859) 400; 28, (1859) 143; **33**, (1862) 191; **45**, (1868) 306). Weitere *Analysen:* FORBES (*Phil. Mag.* [4] 20, (1860) 423); SCHEERER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 20, (1861) 152); BRUSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 35, (1863) 297); DANA (*Miner.* **1892**, 45). Mit weniger As: BERTRAND (*Ann. Min.* [7] **1**, (1872) 413); DOMEYKO (*Miner.* **1879**, 246). Gemenge mit Mohawkit bei G. A. KOENIG (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **10**, (1900) 446).

δ) Cu_6As. — Natürlich als *Algodonit.* — 1. Durch Glühen von Cu_5As_2. REINSCH (*J. prakt. Chem.* 24, (1841) 244). — 2. Bei längerem Schmelzen von Cu_3As mit Borsäure als stahlgraue kristallisierte sehr spröde Masse. DESCAMPS (*Compt. rend.* 86, (1878) 1023). — Der *Algodonit* ist derb, metallglänzend an der Luft matt, stahlgrau, poliert silberweiß. D. 6.90 bis 7.62. Härte 4. FIELD (*J. Chem. Soc.* 10, (1857) 289; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 25, (1858) 402); GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **33**, (1862) 192). D.[21] 8.383 (ber. 8.406). Läuft an der Luft dunkelschokoladenbraun an. G. A. KÖNIG.

		FIELD.	KOENIG.
		natürlich	
Cu	83.53	83.30	83.72
As	16.47	16.23	16.08
Cu_6As	100.00	99.53	99.80

Außerdem 0.31 Ag, FIELD; 0.08 Fe, Ni und Co, KÖNIG (*a. a. O.*). *Mohawk-Whitneyit* mit 85.9 % Cu, 14.1 % As ist ein Gemenge. G. A. KOENIG (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, (1902) 404).

ε) Cu_5As. — Man behandelt verd. wss. $Cu(NO_3)_2$ mit Arsen. SENDERENS (*Compt. rend.* **104**, (1887) 177). — *Mohawk-Algodonit* von D. 8.378 bis 8.364 und mit 80.72 % Cu, 19.12 % As, 0.84 % Sb ist wahrscheinlich ein Gemenge. G. A. KOENIG.

ζ) Cu_3As. — Natürlich als *Domeykit.* Vorkommen: REDLICH (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **49**, (1901)); FREYN (*Mitt. naturw. Ver. Steiermark* **1906**, 311). Vgl. a. die unten angeführten Quellen. — 1. Aus den Komponenten; durch viermaliges Pressen unter 6500 Atm. mit jedesmaligem dazwischen liegenden Pulvern, SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] 5, (1883) 234; *Ber.* **16**, (1883) 324); durch Zusammenschmelzen unter Borsäure, DESCAMPS; durch Einw. der Dämpfe von As

auf hoch erhitztes Kupfer. G. A. Koenig. Man füllt in eine einseitig geschlossene Verbrennungsröhre 7.9 g grob gepulvertes As, darüber 20 g Kupferfeile, setzt einen Asbeststopfen auf das Cu, erhitzt bei horizontaler Lage der Röhre das Cu auf Dunkelkirschrotglut, dann das As bis zum Sublimieren, erhitzt mit Hg-Ventil noch 2 Stdn., steigert dann die Temp. des fl. Teils auf Hellrotglut, neigt die Röhre so, daß der fl. Teil den festen bedeckt und läßt langsam abkühlen. Das Prod. besteht aus drei Teilen: einem dunkeln geschmolzenen von Cu_2As (siehe S. 1225), unverändertem Cu und zwischen diesen einer porösen grauen Zone von Cu_3As in Kristallen. Diese entstehen nur bei ganz bestimmter Temp., sonst erhält man eine kristallinische Masse. G. A. Koenig. Wächst aus dem blank bleibenden Cu sehr schnell in hexagonalen Blättchen aus, die oft durch einen feinen Stil zusammenhängen, wenn man im horizontalen Glasrohr durch einen vom elektrischen Strome durchflossenen Platindraht As so stark erhitzt, daß es reichlich verdampft, und davon durch einen Asbestpropfen getrennte Kupferspäne oder -Stücke auf etwa 500° bringt. Erhitzt man As bis zu schwacher Verflüchtigung, und Cu bis gerade unter Dunkelrotglut, so erhält man bürstenförmig auf dem Cu dünne Blättchen oder Skelette. G. A. Koenig (*Z. Kryst.* **38**, 529; *C.-B.* **1904**, I, 965). — 2. Aus Cu_2As und Cu. Erhält man eine Stunde flüssig und läßt abkühlen, so scheidet sich die M. in Schichten: unten ein blaßgelbes Prod. von der Struktur des weißen Roheisens, mit 75.4 % Cu, $D.^{21}$ 8.05, (ber. 8.085); darüber eine blättrige Schicht von Cu_3As und oben feinkörniges Cu_2As. G. A. Koenig. — 3. Cu_5As_2 wird andauernd in H geglüht. Lippert (*J. prakt. Chem.* **81**, 168; *J. B.* **1860**, 968). So entsteht ein an As viel ärmeres Produkt. K. Friedrich. — Hexagonal-holoedrische Blättchen oder graue kristallinische M., unter der Lupe Gruppen von stark glänzenden kleinen Kristallen. G. A. Koenig. Weißgrau (tombakfarben), metallglänzend, sehr hart, spröde, feinkörnig. Spring. Mit schwach bläulichem Schimmer, an der Luft schnell oberflächlich irisierend, spröde. Descamps. Spaltbar nach {100}, isomorph mit *Diskrasit.* D. 7.92 bis 8.10. Stevanović (*Z. Kryst.* **37**, 235; *C.-B.* **1903**, I, 1371). D. 7.81. Descamps.— Der *Domeykit* ist zinnweiß bis stahlgrau, an der Luft angelaufen, metallglänzend. Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.5771 : 1 : 1.0206. Pseudohexagonale Kombination von c{001}, m{110}, b{010}, p{111}, d{021}, z{113}, c{023}. $(110):(1\bar{1}0) = {*}60^\circ 0'$; $(021):(001) = {*}63^\circ 54'$; $(001):(111) = 63^\circ 54'$; $(111):(1\bar{1}\bar{1}) = 53^\circ 22'$; $(113):(001) = 34^\circ 52'$. (Gemessen an künstlichen Kristallen). Stevanović (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 246; **40**, (1905) 321). Hat hexagonale Symmetrie. Wright (*Z. Kryst.* **38**, (1903) 509). Nierenförmig oder derb. D. 7 bis 7.5. Härte 3 bis 3.5; bei einer Spezies aus Sachsen 5. Weisbach (*Jahrb. Miner.* **1882**, 255). $D.^{26}$ 6.708. Cornu u. Redlich (*C.-B. Miner.* **1908**, 277). Spez. Wärme 0.0919. Sella (*Ges. Wiss. Götting.* **1891**, 311). Das Funkenspektrum zeigt bei äußeren Schichten kein As, bei den inneren As und Cu mit vielen feinen Fe-Linien. De Gramont (*Compt. rend.* **108**, (1894) 747; *Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 281). Durch Glühen in H zu Cu reduziert. Kann völlig in Cuprit übergehen. Cornu u. Redlidh. — *Stibiodomeykit* ist eine Abart mit schwankenden Beimengungen von Sb, höchstens 1.29 %. Läuft oft messingfarben an, wird zuletzt bläulichpurpurnfarben. Sehr spröde. $D.^{21}$ 7.902. Härte etwas unter 4. Unvollständig l. in konz. Salpetersäure. G. A. Koenig.

	Berechnet von Frenzel.	G. A. Koenig. Früher. Nach (1)	G. A. Koenig. Später. (2)	G. A. Koenig. Später.	Bergmann. Natürlich.	Frenzel. Natürlich.
Cu	71.72	71.39	71.14	70.56	71.68	72.02
As	28.28			29.50	28.32	28.29
Cu_3As	100.00			100.06	100.00	100.31

Domeykit enthält bis 3.87 % S, Spuren von Fe oder Ag, auch Ni und Co. Ueber Varietäten mit größerem Gehalt an Ni und Co siehe Cu und Co. Der gewöhnliche ist frei von Antimon. G. A. Koenig (a. oben a. O.). Vgl. a. G. A. Koenig (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, (1902) 404). — *Analysen:* Domeyko (*Ann. Min.* [4] **3**, (1843) 5); Rammelsberg (*Pogg.* **71**, (1847) 305); Blythe (*J. Chem. Soc.* **1**, (1849) 213); Field (*J. Chem. Soc.* **10**, (1857) 289); Forbes (*Quart. J. Geol. Soc.* **17**, (1861) 44); Genth (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **23**, (1862) 193); Bergmann (*Ber. niederrh. Ges. Bonn* **1866**, 17); Frenzel (*Jahrb. Miner.* **1873**, 26); Richter bei Weisbach (*Jahrb. Miner.* **1873**, 64); Weisbach (*a. a. O.*). — Ein Stibiodomeykit von typischer Zus. enthielt 72.48 % Cu, 26.45 As, neben 0.78 Sb, 0.24 (Fe, Ni, Co). G. A. Koenig.

η) Cu_5As_2. — 1. Aus Cu (durch H reduziert) und As, indem man diese in Schiffchen im CO_2-Strom nebeneinander setzt und längere Zeit auf

den Sdp. des S erhitzt. Bei höherer Temp. ist die Darst. schwieriger. Ueber 900° bildet sich am Boden des Tiegels auch Cu_3As. Entsteht unter 900° bei langer Einw. An As reichere Prodd. konnten nicht erhalten werden. Ist nicht immer Dampf von As zugegen, so verliert das Prod. Arsen. GRANGER (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 729; *Compt. rend.* **136**, (1903) 1397). Vgl. a. Darst. (1) von ϑ). — 2. Fällt immer aus der Lsg. von As in HCl durch Cu als grauer Nd. (gef. 68% Cu, 32 As; ber. 67.91 u. 32.09). REINSCH. Ueber die darauf und auf die B. von Cu_6As beim Erhitzen beruhende Arsenprobe vgl. a. P. u. A. J. COWNLEY (*Pharm. J.* 66, (1901) 136). — 3. Man läßt beim Sdp. des Schwefels $AsCl_3$ auf Cu oder As auf $CuCl_2$ wirken. Weniger empfehlenswert als (1). GRANGER. — Stahlgraue Oktaeder in Kombination mit rhomboidalen Dodekaedern (nach Messungen von DE SCHULTEN). D. 7.56. Wird an der Luft allmählich trübe. Cl und Br greifen leicht an. Bei 1200° bleiben nur 20% As. L. in Salpetersäure. GRANGER. [Analysen fehlen in der Quelle.]

ϑ) Cu_2As. — 1. Aus den Komponenten durch (α) Schmelzen, GEHLEN, oder durch (β) Einw. der Dämpfe von As auf hoch erhitztes Cu (vgl. Darst. (1) von Cu_3As). G. A. KOENIG. Nach (α) entsteht Cu_5As_2 im Gemenge mit einem Eutektikum (vgl. a, β)); weder abgeschreckte noch normal abgekühlte Schmelzen von der durch die Formel geforderten Zus. haben einheitliches Gefüge. K. FRIEDRICH. Beim Erhitzen von je 100 T. Cu und As erhält man ohne Feuererscheinung 158.5 T. Cu_2As (ber. 159.6). GEHLEN. Eine ähnliche Legierung, z. T. *Weisskupfer* oder *weisser Tombak* genannt, entsteht durch Glühen von Cu mit As_2O_3 und schwarzem Fluß. — 2. As gibt in wss. Cuprisalz-Lsg. einen schwärzlichen Nd., der bei vorsichtigem Schmelzen unter Borax von überschüssigem As befreit und kristallinisch wird. DESCAMPS. — Weißgraue spröde feinkörnige Masse. GEHLEN. Dunkle Masse von blaugrauem Bruch und radialer Struktur. $D.^{21}$ 7.71 (ber. 7.754). G. A. KOENIG (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **10**, (1900) 443). D. 7.76. DESCAMPS.

		KOENIG.
Cu	62.69	63.30
As	37.31	37.00
Au_2As	100.00	100.30

ι) Cu_3As_2. — 1. Man preßt die Gemengteile unter 6500 Atm. achtmal mit dazwischen liegendem jedesmaligen Pulvern (vgl. ζ)). Die Vereinigung läßt zu wünschen übrig. SPRING. — 2. Man leitet AsH_3 über trocknes $CuSO_4$ und zieht aus der bei der reichlichen Absorption unter starker Entw. von Wärme und W. entstehenden M. H_2SO_4 durch W. aus. KANE (*Pogg.* **44**, (1838) 471). — 3. Man leitet AsH_3 über trocknes $CuCl_2$, wobei sich HCl entwickelt. KANE. — 4. Cu_3AsO_4 wird mit trocknem schmelzendem KCN reduziert. DESCAMPS. — 5. Man leitet AsH_3 durch $CuSO_4$-Lsg. KANE. — Bläulichgrau, kristallinisch, sehr spröde, D. 6.94. DESCAMPS. Nach (5) schwarzer Nd. DUMAS.

II. Kupfer, Arsen und Sauerstoff. — Glühendes CuO absorbiert den Dampf von As_2O_3 nicht. GMELIN. Aus CuO und As_2O_3 bildet sich bei Rotglut Cupriarsenit mit roter Farbe. PERCY (*Metallurgie* **1**, 277).

A. *Cupriarsenite.* a) *Natürliches; technische und verschiedene Produkte.* — *Trippkeït* bildet bläulichgrüne lebhaft glänzende Kristalle. Tetragonal. a : c = 1 : 0.9160. Beobachtete Formen: c{001}, a{100}, m{110}, o{111, u{112}, y{314}, x{312}. Bipyramidaler Habitus. $(112):(1\bar{1}2) = {}^*45°13'$; $(111):(1\bar{1}1) = 68°4^1/_2'$; $(111):(001) = 52°20'$; $(112):(001) = 32°56'$; $(312):(3\bar{1}2) = 30°10'$; $(312):(001) = 55°23'$; $(314):(3\bar{1}4) = 31°23'$; $(314):(001) = 35°55'$. Vollkommen spaltbar nach a, weniger nach m. Optisch einachsig, positiv. Ll. in HNO_3 und HCl. DAMOUR u. VOM RATH (*Z. Kryst.* **5**, (1880) 245, 256). — *Scheele's* oder *schwedisches Grün* (vgl. a. Verb. d)) ist annähernd $Cu_2As_2O_5$; wohl meist reicher an Cu als der Formel entspricht. Die normale Zus. ist wohl $Cu_3As_2O_6,2H_2O$ (siehe unten); die gewöhnlichen Ndd. sind Cupriarsenite, die immer W., häufig basische Sulfate und Karbonate enthalten; die Zus. und die Basizität hängt von der Konzentration der verwendeten Lsgg. ab. SHARPLES (*Proc. Am. Acad.*; *Chem. N.* **35**, (1877) 89, 108).

Alle Cuprisalze geben mit Lsgg. von As_2O_3 in etwas KOH grüne Ndd. von Cupriarsenit. FITTIG (*Z. Chem.* **1870**, 416). In wss. Lsg. gibt $2Na_2O,3As_2O_3$ in $CuSO_4$ einen Nd. mit 2.35 Mol. CuO, 1 Mol. As_2O_3 und 0.92 Mol. H_2O. Ebenso scheint die Zus. von Scheele's Grün zu sein. BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **15**, 281; *J. B.* **1862**, 160). — Die Lsg. von $CuCO_3$ in überschüssigem wss. As_2O_3 wird weder durch Säure noch durch Alkali gefällt und hinterläßt beim Abdampfen ein gelbgrünes (saures?) Salz. BERZELIUS. Die Zus. des Pulvers ist nicht konstant. STAVENHAGEN. Das gefällte Cuprihydrokarbonat wird selbst beim Kochen mit überschüssigem wss. As_2O_3 nur unvollständig zersetzt. SHARPLES. Durch Fällung von As_2O_3 mit $Cu(NO_3)_2$ unter Zusatz von so viel NH_3, daß die Fällung nicht vollständig wird, entsteht nach HAMPE (*Z. B. H. Sal.* 22, (1874) 100) ein Nd., der bei 100° getrocknet 55.564 % Cu_2O, 31.962 As_2O_3, 11.851 H_2O enthält und $4Cu_2O,As_2O_3,4H_2O$ sein soll. [Daß eine Cuproverb. entstehen soll, ist nach den Angaben anderer unwahrscheinlich; aber auch sonst ergeben die Zahlen (ber. 55.026, 33.714, 12.260) nicht die Formel. P.]. — Die Lsg. von As_2O_3 in wss. NaOH gibt mit $Cu(OH)_2$ eine fluoreszierende Lsg. (im auffallenden Lichte hellblau, im durchfallenden hellgrün), die sich in der Kälte in 12 Stdn. unter Abscheidung gelber Flittern von CuOH, in der Wärme in Cu_2O und As_2O_5 zers. As_2O_3 in NH_3-Lsg. gibt eine blaue Fl., die beim Kochen mit KOH nicht zers. wird, für sich erhitzt Cupriarsenit (wahrscheinlich $CuHAsO_3$) abscheidet. CuO ist passiv. REICHARD (*Ber.* **30**, (1897) 1914). — Die Angaben von E. C. FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 827), daß Cupriarsenit unl. in fl. NH_3, und von J. SCHROEDER, daß es unl. in Pyridin ist (S. 1228), lassen nicht erkennen, welche Verb. gemeint ist.

b) $5CuO,As_2O_3$. — Man behandelt überschüssiges $CuSO_4$ mit Na_3AsO_3 in verd. Lsgg., wäscht den hellgrünen flockigen Nd. durch Dekantieren bis zum Verschwinden der Rk. auf Cu, filtriert die nach 12stündigem Stehen mehr schleimig gewordene M. und trocknet bei gewöhnlicher Temp. — Hellgrünes bis bläulich-grünes leicht zerreibliches Pulver, das seine Farbe bei 100° bewahrt. Verliert etwa 10 % H_2O bei 120° bis 130° und wird tiefdunkelgrün, beim Glühen etwas As_2O_3 unter Schwarzfärbung. — Unl. in W., l. in Säuren blaugrün. Verd. Lsgg. in HCl sind fast wasserklar und zeigen gegen eine weiße Unterlage einen blauen Schimmer. — L. in wss. NH_3 mit intensiv blauer Farbe, mit um so dunklerer je konzentrierter NH_3 ist. Die Lsg. verändert sich beim Kochen nicht, scheidet beim Neutralisieren oder Verflüchtigen des NH_3 wieder $5CuO,As_2O_3$ aus, wird durch Alkalilaugen, auch konz. kochende, nicht beeinflußt, solange noch etwas NH_3 zugegen ist, während nach völliger Verflüchtigung des NH_3 bei 50° bis 70° sich rotes Cu_2O abscheidet. — L. in konz. Alkalilauge. Die dunkelblaue Lsg. scheidet auf vorsichtiges Erhitzen bei 20° bis 30° gelbes CuOH, in höherer Temp. Cu_2O ab, das je nach dem Gehalt an W. ziegel- oder purpurrot ist. — BaO_2 wirkt in der Kälte langsam ein unter Entw. von O sowie B. von $Ba(OH)_2$ und einer allmählich hellblau werdenden Fl., die bei gewöhnlicher Temp. tagelang unverändert bleibt, durch längere Einw. von direktem Sonnenlicht aber ein grauschwarzes Pulver (wohl von $Cu(OH)_2$) abscheidet. Manchmal wird das BaO_2 schwach gelb (wohl von CuOH). In der Wärme geht die hellgrün-blaue Farbe der Verb. schnell in Grauschwarz über. — Erwärmen mit überschüssigem As_2O_3, das in starkem wss. NaOH gelöst ist, scheidet quantitativ Cu_2O ab. 4 Mol. der Verb. geben mit 1 Mol. As_2O_3 10 Mol. CuO und 5 Mol. As_2O_5. REICHARD (*Chem. Ztg.* **26**, (1902) 1142).

CuO	64.68	65.23
As_2O_3	32.45	32.71
$5CuO,As_2O_3$	97.13	97.94

Aus den von REICHARD mitgeteilten Gewichtsmengen berechnet. P.

c) $3CuO,As_2O_3$. *Bzw.* $Cu_3As_2O_6$. *Cupriorthoarsenit.* α) *Wasserfrei.* — Man gibt zu alkoh. $CuCl_2$-Lsg. eine Lsg. von K_3AsO_3 in 50 % ig. A. und trocknet bei 100°. — Schmutzig gelbgrüner Nd. Durch w. W. bräunlich (wohl unter Zers.). STAVENHAGEN (*J prakt. Chem.* [2] **51**, (1895) 25).

		STAVENHAGEN.
CuO	54.57	53.63
As_2O_3	45.43	45.68
$Cu_3As_2O_6$	100.00	99.31

Das Salz war durch k. W. nicht völlig von KCl zu befreien. STAVENHAGEN.

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Man mischt in der Siedhitze die filtrierten Lsgg. von 2 T. As_2O_3 und 8 T. $Na_2CO_3,10H_2O$ in 10 T. W. und von 6 T. $CuSO_4,5H_2O$ in 40 T. W., kocht einige Minuten, läßt bis zum nächsten Tage stehen, wäscht mit h. W. und trocknet bei 100°. Vgl. a. Darst. (1) von d) und siehe oben. Der nicht mit h. W. gewaschene Nd. enthält weniger CuO. — Gelblichgrüner Nd. Wird bei 150° nicht wasserfrei. Sd. W. schwärzt nicht. L. in verd. Säuren und Alkalien. Die alkal. blaue Lsg. wird durch überschüssige Alkalien oder ihre Karbonate zers. NH_3 zers. selbst beim Kochen nicht. Die Lsg. in NH_3 wird durch KOH farblos infolge der B. von Cuprosalz. SHARPLES.

		SHARPLES. Mittel.
CuO	50.44	50.00
As_2O_3	41.93	42.00
H_2O	7.63	8.00
$Cu_3As_2O_6,2H_2O$	100.00	100.00

Die im Original berechneten Zahlen lauten für CuO 51.44, für H_2O 7.93. Es liegen wohl Druckfehler vor. P.

d) $2CuO,As_2O_3$. *Bzw.* $Cu_2As_2O_5$. *Cupripyroarsenit.* Vielleicht teilweise $CuHAsO_3$. *Scheele's Grün.* Vgl. unter a). — 1. Man fällt in verd. wss. Lsg. $CuSO_4$ durch $K_2O,2As_2O_3,2H_2O$, PROUST (*Gehl.* [2] **3**, (1807) 432), BRACONNET (*Ann. Chim. Phys.* **21**, (1822) 53), löst den Nd. (der As_2O_3 beigemengt enthält, BLOXAM) in HCl, verdünnt stark und fällt mit Kalilauge. REICHARD (*Ber.* **27**, (1894) 1020). Zu der h. Lsg. von 32 T. $CuSO_4,5H_2O$ wird die filtrierte h. Lsg. von 11 T. As_2O_3 in 32 T. K_2CO_3 gefügt. SCHEELE (*K. Sv. Vetensk. Akad. Handl.* 1778; *Essays, London* 1786, 254). Der Nd. aus konz. Lsgg. ist zuerst blaugrün, voluminös (wohl basisches Cuprisulfat; es entweicht kein CO_2), und wird bei weiterem Rühren plötzlich unter Aufbrausen dick und gelbgrün; er ist $CuHAsO_3,xH_2O$, mit um so mehr W., je verdünnter und kälter die Fl. ist, durchsetzt mit körnigem As_2O_3 (wie die mkr. Prüfung ergibt) und meist im Gemenge mit etwas basischem Cuprisulfat. SATTLER (*Z. angew. Chem* 1888, 40). Das Filtrat vom ersten Nd. gibt nach Zusatz von $CuSO_4$ beim Neutralisieren dasselbe für $CuHAsO_3$ angesehene Salz. BLOXAM. — 2. Durch Einw. von wss. As_2O_3 auf $CuO,4NH_3$, PROUST, oder auf $CuSO_4,4NH_3$, BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **15**, 281; *J. B.* 1862, 160). Die Zus. ist lufttrocken $2CuO,As_2O_3$, 2.89 H_2O; bei 100° getrocknet $CuHAsO_3$. BLOXAM. Die Ndd. enthalten (auch besonders, wenn man zu einer Lsg. von As_2O_3 in NH_3 die Lsg. von $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ setzt) Cu und As_2O_3 in wechselnden Verhältnissen. STAVENHAGEN. Vgl. a. S. 1226, oben. — 3. Man löst 24 g As_2O_3 in 400 ccm W., kocht einige Zeit, gießt eine 50° warme Lsg. von 24 g Grünspan in 300 ccm W. zu und erhitzt 40 Min. unter 4 Atm. Druck. Der Nd. ist frei von Essigsäure zum Unterschiede von dem ohne Druck entstehenden (vgl. V, A). SATTLER. — Hellgrünes amorphes Pulver. REICHARD. Gelbgrüne Flocken, bei längerem Stehen und durch Auswaschen dichter, namentlich beim Trocknen kristallinisch. SATTLER. Zeisiggrüner Nd. Wird in der Hitze in As_2O_3 und CuO zers., wobei auch H_2O entweicht. PROUST. Es hinterbleibt ein braunes Gemenge von Cupriarsenid und -arsenat; letzteres läßt sich durch verd. HNO_3 ausziehen. SIMON (*Pogg.* **40**, (1837) 440). — L. in k. wss. KOH; die intensiv blaue Lsg. zers. sich nach einiger Zeit, sofort beim Erwärmen in Cu_2O (quantitativ), K_3AsO_4 und As_2O_3. VAUQUELIN (*J. Pharm.* **9**, (1823) 230); BONNET (*Pogg.* **37**, (1836) 300); REICHARD. Die durch überschüssiges Alkali entstehende dunkelbraune M. enthält Cupriarsenat und Cuproarsenit und löst sich in NH_3 zu einer farblosen Fl., die wahrscheinlich Cuproarsenat enthält, BERZELIUS (*Lehrb.*); nicht; die Lsg. von $Cu_3As_2O_6$ in NH_3 ist farblos. SHARPLES (*Am. Chemist; Chem. N.* **36**, (1877) 132). L. in NH_3 farblos. BERZELIUS. Die blaue Lsg. ist lange Zeit, ROSE (*Qualit. Analyse*), selbst bei Siedhitze, SHARPLES, beständig und scheidet beim Verdunsten an der Luft das unveränderte Salz ab. Wie NH_3 wirken Ammoniumsalze.

Reichard. Beim Verdunsten an der Luft scheidet sich $Cu_3(AsO_4)_2,3NH_3,4H_2O$ (s. III, a)), dagegen in NH_3-Atmosphäre das unveränderte Scheele'sche Grün ab. Girard. KOH fällt aus der Lsg. in NH_3 quantitativ Cu als Cu(OH). Sharples. — Der flockige frisch gefällte Nd. ist ll. in Essigsäure, um so leichter je wasserhaltiger er ist; der durch langes Stehen und besonders Trocknen kristallinisch gewordene ist wl. in Essigsäure unter Ausscheidung von kristallinischem As_2O_3. Geht durch Essigsäure in Ggw. der Mutterlauge in Schweinfurtergrün (V, A) über. Sattler. — Wss. SO_2 reduziert beim Erwärmen. A. Vogel. J oxydiert in Ggw. von $CuSO_4$ zu $CuHAsO_4$; daneben entsteht CuJ. Baubigny u. Rivals (*Compt. rend.* **137**, (1903) 753). — Unl. in Pyridin. J. Schroeder (*Rkk. von Metallsalzen in Pyridin, Dissert., Giessen* **1901**, 20).

		Reichard.
Cu	35.45	35.27
As	42.09	42.33
O	22.46	22.40
$Cu_2As_2O_5$	100.00	100.00

O ist wohl berechnet. P. Die nach (1) entstehenden Ndd. enthalten auf 2 Mol. CuO 1.283 bis 1.339 Mol. As_2O_3. Sattler. Vgl. a. oben.

e) CuO,As_2O_3. *Bzw.* $Cu(AsO_2)_2$. *Cuprimetaarsenit.* α) *Wasserfrei.* — 1. $Cu(C_2H_3O_2)_2,3Cu(AsO_2)_2$ wird wiederholt mit stark überschüssiger Lsg. von As_2O_3 gekocht (vgl. unter V, A.). — 2. Man läßt As_2O_3 wiederholt mit überschüssiger Lsg. von As_2O_3 mehrere Tage stehen und kocht schließlich mehrere Stunden. — Graues kristallinisches Pulver, nach (1) pseudomorph nach Schweinfurter Grün. Avery (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1161).

		Avery. nach (1)	(2)
CuO	28.67	28.59	28.30
As_2O_3	71.33	71.55	70.13
$Cu(AsO_2)_2$	100.00	100.14	98.43

Nach (2) noch mit 1.57 % H_2O. Avery.

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Man versetzt alkoh. schwach saure Lsg. von $CuCl_2$ mit einer Lsg. von As_2O_3 in 50 %ig. A. und trocknet neben H_2SO_4. — Hellgrüner amorpher Nd. Verliert bei 100° 1 Mol. H_2O, bei 200° unter Sublimation von As_2O_3 das zweite. Stavenhagen.

		Stavenhagen.
CuO	25.30	24.81
As_2O_3	63.21	63.11
H_2O	11.49	11.75
$Cu(AsO_2)_2,2H_2O$	100.00	99.67

B. *Cuproarsenate.* a) $4Cu_2O,As_2O_5$. — Aus $2Cu_2O,As_2O_5$ bei Weißglut. Hampe (*Z. B. H. Sal.* 22, (1874) 102).

		Hampe.
Cu_2O	71.27	72.622
As_2O_5	28.73	27.635
$4Cu_2O,As_2O_5$	100.00	100.257

b) $2Cu_2O,As_2O_5$. — Ein Gemenge gleicher Teile CuO und As_2O_5 wird in CO_2 bis zum Schmelzen erhitzt. — Schön grün. Wird in CO_2 erhitzt braun, schmilzt dann unter Entweichen von As_2O_3 zu einer roten M. von a). Kochen mit KOH liefert Kaliumarsenat. Hampe.

		Hampe.	
Cu_2O	55.37	56.160	57.225
As_2O_5	44.63	43.972	42.643
$2Cu_2O,As_2O_5$	100.00	100.132	99.868

Die Verb. war schon etwas zersetzt. Hampe.

C. *Cupriarsenate.* a) *Allgemeines.* — Cuprisalze geben beim Fällen mit Na_2HAsO_4 in wss. Lsg. hellblaue Ndd., BERZELIUS, MITSCHERLICH, die, beim Erhitzen auf 120° mattgrün werden. A. HIRSCH. Die Filtrate reagieren sauer, BERZELIUS, MITSCHERLICH, HIRSCH, nur wenn mit $(NH_4)_2HAsO_4$ gefällt wird. SALKOWSKI. Sie enthalten selbst bei Ueberschuß von Na_2HAsO_4 ziemlich viel Cu und geben beim Kochen oder auf Zusatz von $NaC_2H_3O_2$ Ndd. Alle diese Verbb. können in weißes $4CuO,As_2O_5$ übergeführt werden. HIRSCH. Vgl. Verb. b, δ). — Löst man Kupferarsenid in HNO_3, neutralisiert mit NaOH und fügt unter gutem Rühren so viel verd. NaOH hinzu, daß die Menge des Na dem doppelten Gewichte des As entspricht, so fällt As völlig als Cupriarsenat. PATTINSON (*Chem. N.* **45**, (1882) 136). — Die Angaben von SKEY (*Chem. N.* 22, (1870) 61), daß Cupriarsenat nicht kristallisiert erhalten werden konnte, die von E. C. FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 827), daß es unl. in fl. NH_3 ist, und die von J. SCHROEDER, daß es unl. in Pyridin ist, lassen nicht erkennen, welche Verb. vorlag. [Vielleicht der direkt erhaltene Nd.]

b) *Basische.* α) $8CuO,As_2O_5,12H_2O$. — Der *Kupferglimmer* oder *Chalkophyllit* kristallisiert trigonal. $\alpha = 58°10'$. (a : c = 1 : 2.5538.) Tafelige Kristalle nach c mit den Seitenflächen r{100}, c{110}, w{855}. (100) : (010) = *110°12'; (100) : (111) = 71°16'; (110) : (101) = 91°34'; (111) : (110) = 55°51'; (111) : (855) = 26°10½'. DES CLOIZEAUX (*Ann. Chim. Phys.* [3] **13**, (1845) 420). Spaltbar sehr vollkommen nach c. D. 2.4 bis 2.66. Härte 2. Smaragd- bis spangrün. Glasglänzend, auf der basischen Endfläche perlglänzend, durchsichtig bis durchscheinend. Nach CHURCH (*Ber.* 5, (1872) 1062) sehr hygroskopisch. Enthält gewöhnlich P_2O_5 und Al_2O_3, von denen letzteres nach CHURCH (*J. Chem. Soc.* [2] 8, 168; *C.-B.* **1870**, 487) wesentlicher Bestandteil (s. a. weiter unten) ist. Mit 44.45 % bis 52.92 % CuO, 15.54 % bis 21.27 % As_2O_5. Analysen: CHENEVIX (*Phil. Trans.* **1801**, 201); HERMANN (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 294); DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **13**, (1845) 413); CHURCH.

β) $6CuO,As_2O_5,3H_2O$. *Bzw.* $3Cu(OH)_2,Cu_3(AsO_4)_2$. *Bzw.* $Cu(OH)_3AsO_4$. — *Strahlerz* (*Klinoklasit, Aphanesit, Abichit*) ist monoklin. a : b : c = 1.9069 : 1 : 3.8507; $\beta = 99°30'$. Beobachtete Formen: a{100}, c{001}, m{110}, r{101}, s{$\bar{3}$02}, p{$\bar{1}$13}, t{$\bar{1}$11}. Stark wechselnder Habitus. (110) : (1$\bar{1}$0) = *124°; (100) : (001) = *80°30'; (001) : (110) = 85°33'; (100) : (101) = 24°18'; (001) : ($\bar{1}$11) = 81°10'; ($\bar{1}$11) : ($\bar{1}\bar{1}$1) = 122°7'. Spaltbar sehr vollkommen nach c. PHILLIPS. Nach HILLEBRAND u. WASHINGTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **35**, 298; *J. B.* **1888**, 623) zylinder- oder kugelförmige dunkelblaue Massen. Härte 2.5 bis 3. D. 4.19 bis 4.36, nach HILLEBRAND u. WASHINGTON D.[19] 4.38. Glas- bis harzglänzend; innen dunkelspangrün, außen schwärzlich-blaugrün; halbdurchscheinend. — Abgabe von H_2O beginnt gegen 290°, ist aber erst beim Sdp. des S vollständig. COLORIANO (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, (1886) 708).

	Berechnet von COLORIANO.	COLORIANO.	HILLEBRAND u. WASHINGTON.
CuO	62.68	62.47	62.44
As_2O_5	30.22	30.98	25.59
H_2O	7.09	6.62	7.72
$6CuO,As_2O_5,3H_2O$	99.99	100.07	95.75

HILLEBRAND u. WASHINGTON fanden außerdem: 0.05 % ZnO, 0.12 Fe_2O_3, 0.05 P_2O_5, 0.06 SiO_2; RAMMELSBERG (*Pogg.* 68, (1846) 510) 0.65 % P_2O_5; DAMOUR (*Ann. Chim. Phys.* [3] **13**, (1845) 413) 1.50 % P_2O_5; CHENEVIX 27 % Fe_2O_3.

γ) $5CuO,As_2O_5$, γ^1) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. *Bzw.* $2Cu(OH)_2,Cu_3(AsO_4)_2$. — Der *Erinit* bildet schön smaragdgrüne, schwach harzglänzende, halbdurchscheinende, fast opake kristallinische Warzen, D. 4.04, Härte 4.5 bis 5. TURNER (*Ann. Phil.* [2] 4, (1822) 154) fand 59.44 % CuO, 33.78 As_2O_5, 5.01 H_2O (1.77 Al_2O_3). RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., *Leipzig* **1875**, II, 350) berechnet: 59.86. 34.71, 5.43.

γ^2) *Mit* 3 *oder* 5 *Mol.* H_2O. — *Cornwallit* ist amorph, smaragd- bis dunkelspangrün. D. 4.16, Härte 4.5. Nach HILLEBRAND u. WASHINGTON grüne kristallinische Ueberzüge. Verliert bei 100° kein Wasser. CHURCH (*J. Chem. Soc.* [2] 6, (1868) 276). — LERCH (*Abh. Böhm. Akad.* **1846**; *Rammelsberg's Handb.*, 350) fand 54.55 % CuO, 30.22 As_2O_5, 2.15 P_2O_5, 13.0 H_2O; CHURCH 59.95, 30.47, 2.71, 7.95; HILLEBRAND u. WASHINGTON 57.61 (57.51) CuO, 33.53 (31.91) As_2O_5, 7.22 (9.15) H_2O; außerdem 1.06 (0.95) ZnO, 0.32 (0.51) CaO, 0.14 (0.20) Fe_2O_3, Spur (—) MgO, 0.10 (—) P_2O_5.

γ^3) *Mit* 9 *Mol.* H_2O. — *Tirolit* oder *Kupferschaum*. Rhombisch; a : b : c = 0.9325 : 1 : ? DANA. Tafelige Kristalle nach c{001}, verlängert parallel der b-Achse mit Randflächen b{010}, m{110}, l{120}. (110) : (1$\bar{1}$0) = c*86°; (120) : ($\bar{1}$20) = 56°24'. Gewöhnlich nierenförmig, derb. D. 3.02 bis 3.1. Härte 1 bis 2. Blaß apfel- bis spangrün, durchscheinend bis halbdurchscheinend; glasglänzend, c perlglänzend. Nach HILLEBRAND u. WASHINGTON strahlig-schuppig oder dünne Schuppen, apfelgrün, manchmal mit einem Stich ins Blaue; D.[20·5] 3.27. Vgl. a. TSCHERMAK (*Miner. Mitt.* **1872**, 363). — Enthält immer CaO [als $CaSO_4,2H_2O$?]. Gef. 43.88 bis 55.06 % CuO, 25.01 bis 29.29 As_2O_5, 8.73 bis 17.57 H_2O, 6.84 CaO bzw. 11.92 bis 13.65 $CaCO_3$. VON KOBELL (*Pogg.* **18**, (1830) 253); CHURCH (*J. Chem. Soc.* [2] **11**, (1873) 108); HILLEBRAND u. WASHINGTON bzw. PEARCE (*a. a. O.*; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **39**, (1890) 271).

δ) $4CuO,As_2O_5$. δ[1]) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. *Bzw.* $Cu(OH)_2,Cu_3(AsO_4)_2$ *oder* $(CuOH)CuAsO_4$. — Natürlich als *Olivenit.* — 1. $CuHAsO_4,H_2O$ wird mit W. 1/2 Stde. gekocht. Coloriano (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, (1886) 713). — 2. $Cu_3(AsO_4)_2,4H_2O$ wird im geschlossenen Rohr mit W. auf 200° oder besser mit wss. $Cu(NO_3)_2$ auf 120° erhitzt. Debray (*Ann. Chim. Phys.* [3] **61**, 439; *J. B.* **1860**, 72; *Compt. rend.* **102**, (1861) 44). — 3. H_3AsO_4 und $CuCO_3$ werden in Ggw. von W. auf 150° erhitzt. Friedel u. Sarasin (*Bull. soc. chim.* [2] **25**, (1876) 482; *Bull. soc. franç. minér.* **1879**, II, 157; *Arch. phys. nat.* [3] **27**, (1892) 11). — 4. Man tropft die konz. Lsg. von $Na_2HAsO_4,7H_2O$ (2 Mol.) zu der konz. von überschüssigem $CuCl_2,2H_2O$ (4 Mol.), wäscht den blauen Nd. zuerst mit k., dann mit h. W. (wodurch er weiß wird), bis das Filtrat nicht mehr reagiert und trocknet bei 260°. Wäscht man sofort mit h. W., so wird der blaue Nd. schwieriger zers. Bei 80° werden noch 1.16% hygroskopisches W. zurückgehalten. Ebenso werden alle aus Cuprisalzen und Na_2HAsO_4 entstehenden Ndd. zers., die aus $CuCl_2$ schon durch längeres Stehen mit k. W. unter häufigerem Dekantieren, wodurch die Verb. teilweise reiner weiß als durch h. W. wird. Die aus $CuSO_4$ und $Cu(NO_3)_2$ fallenden Ndd. werden durch k. W. ziemlich schwer zers., wohl weil das entstehende Na_2HAsO_4 die blauen Verbb. zurückbildet. Läßt man auf 3 Mol. $Na_2HAsO_4,7H_2O$ 3 Mol. $CuCl_2,2H_2O$ in verd. Lsg. wirken, läßt den Nd. zwei Tage stehen, filtriert und wäscht, so nimmt die Rk. auf Cl und As_2O_5 im Filtrat, das noch Cu enthält, erst ab, dann plötzlich wieder zu und in dem blauen Nd. erscheinen weiße Teilchen, Die Analyse ergibt ein Gemenge von 56.20% $4CuO,As_2O_5$ und 43.80% $3CuO,As_2O_5$, das durch h. W. in reines $4CuO,As_2O_5,H_2O$ übergeht. A. Hirsch (*Ein Beitrag zur Kenntnis der Arsenate des Cu, Dissert., Halle* **1890**, 10). Bei Einw. von Natriumarsenat auf $CuSO_4$ erhält man (je nach den Mengen, der Temp. usw.) nicht immer Olivenit, sondern mehrere andere Cupri- und Natriumcupriarsenate. Friedel u. Sarasin. — Olivengrüne Oktaeder, isomorph mit $4ZnO,As_2O_5,H_2O$. Debray, Coloriano. Nach (4) weiße Masse. W. NH_3 und $Ba(OH)_2$ greifen die Verb. schwieriger an als die übrigen Cupriarsenate, wss. $AgNO_3$ (zum Unterschiede von letzteren) gar nicht. A. Hirsch. — *Olivenit* kristallisiert rhombisch. Olivengrün bis leberbraun, diamant- bis glasglänzend, halbdurchsichtig bis opak. Nähere Angaben u. a. bei Descloizeaux (*Ann. Chim. Phys.* [3] **13**, (1845) 417). a : b : c = 0.9396 : 1 : 0.6726. Washington. Kleine prismatische Kristalle von a{100}, m{110}, b{010} mit c{011}, v{101} als Endflächen. (110) : (1$\bar{1}$0) = *86°26'; (101) : ($\bar{1}$01) = 71°11 1/2'; (011) : (0$\bar{1}$1) = *67°51'; (101) : (011) = 47°34'. Auch nadel-, trauben- und nierenförmig, sowie faserig (als *Holzkupfererz*) und körnig. Isomorph mit Libethenit (S. 970). Sehr unvollkommen spaltbar nach {110} und {011}. D. 4.1 bis 4.4, Härte 3.

	Berechnet von Coloriano.	Coloriano.	Debray.	Hirsch.	Damour. Natürlich.	Hillebrand. Natürlich.
CuO	56.18	56.18	55.9	55.77	56.86	55.40
As_2O_5	40.64	40.05		40.38	34.87	40.05
H_2O	3.18	3.67	4.0		3.72	3.39
$4CuO,As_2O_5,H_2O$	100.00	99.90			95.45	98.84

Damour (*Ann. Chim. Phys.* [3] **13**, (1845) 412) fand außerdem 3.43% P_2O_5; Hillebrand (*Unit. St. Geol. Survey, Bull.* Nr. 20) 0.16 CaO, 0.25 Fe_2O_3, 0.06 P_2O_5, 0.40 SiO_3. Ein von Hermann (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 291) analysiertes Mineral enthielt 5.96% P_2O_5. Andere Analysen bei von Kobell (*Pogg.* **18**, (1830) 249), Richardson (*Thomson, Outlines of Miner., London* **1836**, I, 614), Thomson (Das., 615).

δ[2]) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — *Leukochalcit*, durch Zers. eines Fahlerzes entstanden, bildet grünliche Nadeln mit 47.10% CuO, 9.57 H_2O (ber. 47.21, 10.04). Sandberger, Petersen (*Jahrb. Miner.* **1881**, I, 259, 263).

δ[3]) *Mit* 4 1/2 *Mol.* H_2O. — Man behandelt den nach Darst. (4) von δ[1]) aus $CuCl_2$ und Na_2HAsO_4 entstehenden Nd. nur mit k. W. und trocknet an der Luft. A. Hirsch.

		Hirsch.
CuO	50.52	50.33
As_2O_5	36.59	36.99
H_2O	12.89	
$4CuO,As_2O_5,4^1/_2H_2O$	100.00	

Der gegen δ[1]) höhere Gehalt an W. ist vielleicht durch das Trocknen an der Luft oder durch die B. der Verb. bei niedrigerer Temp. bedingt. A. Hirsch.

δ[4]) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Der *Euchroit* kristallisiert in rhombischen hell smaragd- oder lauchgrünen, durchsichtigen bis durchscheinenden, glasglänzenden Kristallen. a : b : c = 0.6088 : 1 : 1.0379, HAIDINGER. Kurz prismatische Kristalle von m{110}, s{230}, l{120}, b{010}, Endflächen: c{001}, n{011}, e{101}. (110) : (1̄10) = *62°40′; (011) : (01̄1) = *92°8′; (230) : (2̄30) = 95°12′; (120) : (1̄20) = 78°47½′. Sehr unvollkommen spaltbar nach m und n. D. 3.39. Härte 3.5 bis 4. — WÖHLER (*Ann.* **51**, (1844) 285) fand 48.09% CuO, 33.22 As_2O_5, 18.39 H_2O (ber. von RAMMELSBERG: 47.15, 34.15, 18.70). Andere Analysen bei TURNER (*Edinb. Phil. J.* **4**, (1820) 301); KÜHN (*Ann.* **51**, (1844) 128).

ε) $10CuO,3As_2O_5,16H_2O$. — Der *Trichalcit* bildet seidenglänzende spangrüne radial gruppierte Nadeln. Härte 2.5. HERMANN (*J. prakt. Chem.* **73**, (1858) 212) fand 44.19% CuO, 38.73 As_2O_5 (0.67 P_2O_5), 16.41 H_2O. Diese Zahlen (ber. 44.86, 39.00, 16.14) passen besser auf obige Formel als auf die früher angenommene $Cu_3(AsO_4)_2,5H_2O$. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 2. Suppl., *Leipzig* 1895, 152).

c) *Normale.* $Cu_3(AsO_4)_2$. α) *Wasserfrei.* — 1. Man erhitzt 2 g Cu und 32 ccm der Lsg. von 4.5 g Arsensäure auf 180° bis 200° 18 Stdn. im geschlossenen Rohr und trennt nach dem Pulverisieren der Krusten von beigemengtem Cu und As_2O_3. Bei 140° sieht man nach 18 Stdn. kaum ein kristallinisches Pulver. Bei höherer Temp. sind die Kristalle weniger schön und mit mehr As_2O_3 gemengt. — 2. Auf einem Kupferstreifen, der in W. über Ag_3AsO_4 taucht, setzen sich hellgrüne Kristalle von Cupriarsenat [diese Verb.?] ab. C. A. BECQUEREL. — Grüne dem Olivenit ähnliche dichroitische trikline Prismen oder Lamellen. Wird durch Erhitzen olivfarben. Unl. in W. Ll. in HCl, schwer angreifbar durch andere Säuren. COLORIANO (*Thèse, Paris* Nr. 574, 1886, 30; *Compt. rend.* **103**, (1886) 274; *Bull. soc. chim.* [2] **45**, (1886) 707); FRIEDEL u. SARASIN (*Arch. phys. nat.* [3] **27**, (1892) 11).

		COLORIANO. 1.	COLORIANO. 2.
CuO	50.90	48.52	49.56
As_2O_5	49.10	51.54	51.39
$Cu_3(AsO_4)_2$	100.00	100.06	100.95

Probe 2. war von FRIEDEL u. SARASIN dargestellt. COLORIANO.

β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Aus $Cu_3(AsO_4)_2$ und $Cu(NO_3)_2$ bei 50° bis 60°. — Blau, amorph. Erhitzen mit W. oder wss. $Cu(NO_3)_2$ führt in $4CuO,As_2O_5,H_2O$ über. DEBRAY.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		DEBRAY.
3CuO	238.5	44.13	43.0
As_2O_5	230	42.56	
$4H_2O$	72	13.31	14.8
$Cu_3(AsO_4)_2,4H_2O$	540.5	100.00	

γ) *Mit wechselndem Gehalt an* H_2O. — Das Trocknen der wie folgt erhaltenen Ndd. an der Luft führt zu keinem bestimmten Gehalt an H_2O. — Man setzt zu dem Filtrat des Nd., den Na_2HAsO_4 in überschüssigem $CuSO_4$ erzeugt, so lange $NaC_2H_3O_2$ wie noch ein Nd. entsteht und wäscht, bis nur noch eine Spur von Rk. auf As_2O_5 vorhanden ist (1). Wiederholung des Vers. gibt einen Nd. mit anderem Gehalt an W. (2). Man wäscht den Nd. nochmals mit W. (3). Oder man fällt die Lsg. von 2 Mol. $Na_2HAsO_4,7H_2O$ durch $AgNO_3$ und bringt das Ag_3AsO_4 mit der k. Lsg. von 8 Mol. $CuCl_2,2H_2O$ zusammen (4). A. HIRSCH (*a. a. O.*, 31, 40).

	(1)	HIRSCH.		(2)	HIRSCH.
CuO	42.95	42.27		40.39	40.31
As_2O_5	41.47	41.38		39.00	38.26
H_2O	15.58			20.61	
$5Cu_3(AsO_4)_2,24H_2O$	100.00		$4Cu_3(AsO_4)_2,27H_2O$	100.00	

	(3)	HIRSCH.
	44.47	44.61
	42.93	42.06
	12.60	
$4Cu_3(AsO_4)_2,15H_2O$	100.00	

Die gef. Zahlen gelten für die lufttrockenen Ndd. nach Abzug von 1.04% Na_2O bei (1), 1.00% bei (2), 0.70% bei (3) von den direkt ermittelten Zahlen. Nach (4) gef. CuO : As_2O_5 = 3 : 1. A. HIRSCH.

d) *Saure.* — Der Nd., den H_3AsO_4 in wss. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ erzeugt, und das bei Einw. von wss. As_2O_5 auf Cu an der Luft entstehende bläulichweiße Pulver sind beide nicht untersucht. — Als CHENEVIX $Cu(NO_3)_2$ mit Ammoniumarsenat versetzte, die Fl. vom Nd. trennte und nach dem Abdampfen mit A. vermischte, erhielt er blaue rhomboedrische Kristalle.

α) $8CuO,3As_2O_5,12H_2O$. *Bzw.* $2[Cu_3(AsO_4)_2,CuHAsO_4],11H_2O$. — Man tropft die Lsg. von $Na_2HAsO_4,7H_2O$ (2 Mol.) unter Rühren zu der von überschüssigem $Cu(NO_3)_2$ (5 Mol.) und wäscht das zuerst fallende $5CuO,2As_2O_5$ (vgl. β²)) mehrere Tage. A. HIRSCH (*a. a. O.*, 36, 39).

		HIRSCH.
CuO	41.22	41.58
As_2O_5	44.77	44.52
H_2O	14.01	
$8CuO,3As_2O_5,12H_2O$	100.00	

Direkt gefunden wurden 41.51 % CuO, 43.60 As_2O_5, 0.20 Na_2O, 1.07 N_2O_5. Zieht man Na_2O als Na_3AsO_4 und N_2O_5 als $Cu(NO_3)_2$ ab und berechnet auf 100, so ergeben sich obige Zahlen. HIRSCH.

β) $5CuO,2As_2O_5,xH_2O$. — Wird beim Trocknen der Ndd. an der Luft mit wechselnden Mengen H_2O erhalten, außer nach den folgenden Methoden auch bei überschüssigem $Cu(NO_3)_2$. Ist als $Cu_3(AsO_4)_2,2CuHAsO_4,yH_2O$ zu betrachten. A. HIRSCH.

β¹) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man fällt Cuprisalz-Lsg. mit etwas überschüssigem wss. $(NH_4)_2HAsO_4$, wobei der Nd. fast frei von NH_3 erhalten wird, und trocknet bei 130°. SALKOWSKI (*J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 166). Schon MITSCHERLICH bemerkte, daß hierbei die Fl. sauer wird (von SALKOWSKI bestätigt), aber hielt den Nd. für $Cu_3(AsO_4)_2$. Fällt man mit Na_2HAsO_4, so ist das Filtrat nicht sauer, der Nd. enthält aber Na und ist davon auch durch wiederholtes Glühen und Auskochen mit W. nicht ohne gleichzeitigen Verlust an As_2O_5 zu befreien. SALKOWSKI. — Hellblau. Verliert beim Glühen das W. (gef. 5.98, ber. 5.93 %) und wird mattgrün. SALKOWSKI. Schmilzt in stärkerer Hitze zur olivengrünen M. ohne zers. zu werden, außer in Berührung mit Kohle. PROUST. Liefert vor dem Lötrohr auf der Kohle ein Kupferkorn. SIMON. Löst sich in wss. SO_2 ohne B. von Cuprosalz. A. VOGEL.

	Geglüht.		SALKOWSKI.			
5CuO	397	46.32	46.96	46.98	47.42	46.46
$2As_2O_5$	460	53.68	50.81			54.56
$5CuO,2As_2O_5$	857	100.00	97.77			101.02

Das durch Na_2HAsO_4 gefällte Salz enthält bei 130° 6 % H_2O und nach dem Glühen 44.04 % CuO, 52.65 As_2O_5, 4.43 Na_2O. SALKOWSKI.

β²) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Man wäscht bei der Darst. von α) nur bis zur Spur einer Rk. auf Kupfer. A. HIRSCH.

		HIRSCH.
CuO	39.66	39.54
As_2O_5	45.95	46.37
H_2O	14.39	
$Cu_3(AsO_4)_2,2CuHAsO_4,7H_2O$	100.00	

Direkt gefunden wurden 39.35 % CuO, 45.16 As_2O_5, 0.20 Na_2O, 1.70 N_2O_5. Die beiden letzteren sind oben als Na_3AsO_4 und $Cu(NO_3)_2$ in Abzug gebracht. Vgl. α). HIRSCH.

β³) *Mit* 9½ *Mol.* H_2O. — Entsteht nach β¹) aus $CuSO_4$, wenn man an der Luft trocknet. — Sehr mattblau, fast weißblau. A. HIRSCH (*a. a. O.*, 34).

		HIRSCH.
CuO	38.62	38.76
As_2O_5	44.75	44.68
H_2O	16.63	
$2[Cu_3(AsO_4)_2,2CuHAsO_4],19H_2O$	100.00	

β⁴) *Mit* 12½ *Mol.* H_2O. — Man fügt die Lsg. von $Na_2HAsO_4,7H_2O$ (2 Mol.) zu der eines großen Ueberschusses (25 Mol.) von $CuSO_4,5H_2O$. Trotzdem geht in das Filtrat Arsensäure. A. HIRSCH (*a. a. O.*, 33).

		Hirsch.
CuO	36.69	36.24
As_2O_5	42.51	43.05
H_2O	20.80	
$2[Cu_3(AsO_4)_2,2CuHAsO_4],25H_2O$	100.00	

Direkt gefunden 37.93 % CuO, 42.75 As_2O_5, 0.20 Na_2O. Durch $AgNO_3$ wurden 4.96 % CuO als von $4CuO,As_2O_5$ herrührend ermittelt. Bringt man die entsprechende Menge $4CuO,As_2O_5$ in Abzug und berechnet auf 100, so ergeben sich obige Zahlen. A. Hirsch.

γ) $CuHAsO_4,H_2O$. — Man läßt die saure Lsg. von $CuCO_3$ in wss. As_2O_5 freiwillig verdunsten, Coloriano (*Bull. soc. chim.* [2] 45, (1886) 713), verdampft bei 70°. Debray. — Sehr blaßblaue perlglänzende Blättchen. Debray. Monoklin; pleochroitisch. Täfelchen nach {010}; begrenzt von {100}, {001}, {10$\bar{1}$}; (100):(001) = 83°30'; (10$\bar{1}$):(100) = 54°30'; Ebene der optischen Achsen {010}. Goguel (*Beitr. z. Stud. der auf nass. Wege dargestellten krist. Arseniate u. Antimoniate, Bordeaux* 1894). Geht durch kochendes W. in $4CuO,As_2O_5,H_2O$ über. Coloriano.

D. *Cupropyroarsenat.* $Cu_4As_2O_7$. — Man fällt die Lsg. von überschüssigem $CuSO_4$ (4 Mol.) durch $NaAsO_2$ (2 Mol.). — Hellgrünes Pulver. Beim Erhitzen unter Sublimation von As_2O_3 schwarz, dann rotgelb; letztere Farbe bleibt beim Erkalten. L. in NH_3 blau; die Lsg. scheidet beim Verdunsten wieder das Salz ab, wird beim Kochen und bei Ggw. von KOH nicht reduziert. K. KOH löst blau; die Lsg. scheidet bei längerem Stehen oder beim Erwärmen Cu_2O ab, das Filtrat enthält H_3AsO_4 (quantitativ). Reichard (*Ber.* 31, (1898) 2166).

	Berechnet.	Reichard. Gefunden.
Cu	49.03	48.97
As	29.18	29.23

III. Kupfer, Arsen und Stickstoff. *Cupriarsenat-Ammoniake.* a) $Cu_3(AsO_4)_2,3NH_3,4H_2O$. — 1. Man läßt die Lsg. von basischem Cupriarsenat in NH_3 kristallisieren. Gmelin. — 2. Die blaue Lsg. von $2CuO,As_2O_3$ in NH_3 wird im Gemenge mit wenig A. der freiwilligen Verdunstung überlassen, Girard (*Compt. rend.* 36, (1853) 794), wird mit A. überschichtet. Reichard (*Ber.* 27, (1894) 1021). — Himmelblaue trikline Prismen. Damour (*Compt. rend.* 21, (1845) 1422; *J. prakt. Chem.* 37, (1846) 485; mit kristallographischen Einzelheiten); Girard. Kleine rhombische Kristalle. Reichard. Luft- und lichtbeständig. Damour; Girard. D. 3.05. Bei 300° entweichen viel W. und NH_3; wird bei beginnender Rotglut völlig zers. unter Reduktion eines Teils des As_2O_5 durch den H des NH_3 zu sublimierendem As_2O_3; der ziegelrote Rückstand schmilzt bei stärkerer Hitze. Damour. Unl. in k. und sd. Wasser. Damour; Girard; Reichard. L. in HCl; die Lsg. entfärbt $KMnO_4$ nicht. Girard. Gef. 40.32 % CuO, 38.97 As_2O_5, 8.51 NH_3, 12.20 H_2O. Damour.

b) $2CuO,As_2O_5,4NH_3,3H_2O$. — Die Lsg. von frisch gefällten $CuHAsO_4$ [wie dargestellt?] in wss. NH_3, gibt beim Verdunsten neben CaO ein hellblaues wasserfreies und luftbeständiges Pulver. Dieses quillt mit W. auf und verwandelt sich in wasserhaltiges Salz. Beim Erwärmen des letzteren entweichen zuerst ein Teil des W. und das NH_3; in höherer Temp. zerfällt der Rückstand in CuO, H_2O, As_2O_3 und O. Verliert bei 30° neben H_2SO_4 7.2 % H_2O (für 2 Mol. ber. 7.04). Schiff (*Ann.* 123, (1862) 42).

	Berechnet.	Schiff. Gefunden.
CuO	31.25	31.1
NH_3	13.28	13.3
H_2O	7.03	7.2
$NH_3 + H_2O$	16.80	16.1

IV. Kupfer, Arsen und Schwefel. — Erwärmt man eine ammoniakalische Lsg. von As_2S_5, bis das NH_3 die Luft aus dem Gefäße getrieben hat, wirft Cu-Drehspäne in die Fl. und verschließt luftdicht, so bedeckt sich das Cu bald mit gelbbraunen Flocken, die Cu, As und S enthalten. HEUMANN (*Ann.* **173**, (1874) 33).

A. Cu_2S,As_2S. *Bzw.* CuAsS. — *Lautit* hat nach FRENZEL (*Miner. Mitth.* [2] **14**, (1895) 125) und GROTH (*Tab. Uebers.* **1898**, 28) diese Formel, ist nach WEISBACH (*Jahrb. Miner.* **1882**, II, 250) mit As verunreinigter Julianit (B, a)). — Rhombische kurze Säulen [vgl. SPENCER (*Miner. Soc., London* **11**, (1897) 78)]; meist derb. Eisenschwarz, metallglänzend. D. 4.96. Härte 3. FRENZEL (*Miner. Mitth.* [2] **3**, (1881) 515; **4**, (1882) 97). Lichtstahlgraue rötlichstichige (monokline?) Kristalle und strahlige spröde Aggregate. Strich schwarz. D.[18] 4.53. Härte 3 bis 3.5. DÜRR (*Mitteil. geol. Landesanst. Elsass-Lothr.* 6, 249; *C.-B.* **1909**, I, 1499).

		FRENZEL.	WINKLER.*)	DÜRR.
Cu	37.21	33.54	38.33	37.07
As	44.01	42.60	41.87	44.53
S	18.78	18.57	17.38	18.30
Sonstige Bestandteile		4.05**)	2.35***)	
CuAsS	100.00	98.76	99.93	99.90

*) Bei WEISBACH.
**) Darin 3.03 Ag (sonst auch 7.78 %), 0.44 Fe, 0.58 Sb.
***) Darin 0.90 Ag, 0.09 Fe, 1.36 Sb.

B. *Cuprosulfarsenite.* — Ueber die natürlichen Verbb. vgl. a. Fahlerz unter Cu, Sb und As. — Erhitzt man CuCl mit As_2S_3, um Cu_2S zu erzeugen, in einer Retorte, so enthält die M. noch CuCl, das nach Mischung mit mehr As_2S_3 im Windofen weggeht. Es bleibt eine M. mit 8.52 % As_2S_3. SOMMERLAD.

a) $3Cu_2S,As_2S_3$. *Bzw.* Cu_3AsS_3. *Cuproorthosulfarsenit.* — Natürlich als *Julianit*, dem die Grundformel des Tennantits (siehe S. 1254) zukommt. — Beim Erhitzen von $2Cu_2S,As_2S_3$ in H_2S, solange noch As_2S_3 sublimiert, erhält man ein nur annähernd der Formel entsprechendes Prod. — Es sieht wie Cu_2S aus, gibt an NH_3 kein As_2S_3 ab, wohl aber an Alkalisulfide. SOMMERLAD (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 434). — Der *Julianit* bildet kleine traubige Kristallgruppen. Auf frischem Bruche dunkel rötlichbleigrau und glänzend, läuft bald eisenschwarz an. D. 5.12. Wenig hart, etwas spröde. WEBSKY (*Z. d. geol. Ges.* 23, (1871) 486).

	Berechnet von SOMMERLAD.	SOMMERLAD.	WEBSKY. Natürlich.
Cu	52.62	50.44	52.30
As	20.78	21.89	16.78
S	26.60	27.32	26.50
Cu_3AsS_3	100.00	99.65	95.58

Cu : As : S = 2.7 : 1 : 2.9. SOMMERLAD.

b) $2Cu_2S,As_2S_3$. *Bzw.* $Cu_4As_2S_5$. *Cupropyrosulfarsenit.?* — Erhitzt man 6 Mol. CuCl und 3 Mol. As_2S_3 in eine Retorte, so geht zwischen 200° bis 300° $AsCl_3$ über, während die schwarz werdende M. nicht schmilzt, und es sublimiert As_2S_3; letzteres auch noch beim Erhitzen mit freier Flamme. Es gehen 2 Mol. $AsCl_3$ über, während weniger als die ber. Menge zurückbleibt. — Schwarze gesinterte koksartige M. D. 4.289. Säuren, KOH und Alkalisulfide zers. NH_3 wirkt nicht. SOMMERLAD.

		SOMMERLAD.
Cu	44.96	44.14
As	26.63	26.75
S	28.41	28.56
$2Cu_2S,As_2S_3$	100.00	99.45

Cu : As : S = 3.8 : 2 : 5.2. Das Vorliegen einer Verb. ist zweifelhaft. SOMMERLAD.

c) $3Cu_2S,2As_2S_3$. — Konnte künstlich aus CuCl und As_2S_3 nicht dargestellt werden. SOMMERLAD. — Der *Binnit* kristallisiert kubisch. D. 4.48, Härte 4.5. Metallglänzend, an frischen Bruchflächen schwarz. Die Analyse von UHRLAUB (*Pogg.* 94, (1855) 117) lieferte 37.74 % Cu, 30.06 As, 27.54 S, entsprechend obiger Formel. Die Analyse von STOCKAR-ESCHER (*Kenngott, Uebers. d. Resultate miner. Forsch.* **1856** u. **1857**, 174) gibt die Formel des Enargits (s. C.). — Wahrscheinlich sind unter dem Namen „Binnit" zwei Mineralien in-

begriffen, indem flächenreiche als B. bezeichnete Kristalle der hexakistetraëdrischen Klasse nichts anderes wie Fahlerz sind. Außerdem sind in neuerer Zeit gleichfalls flächenreiche aber sicher holoedrische Kristalle gefunden worden, die möglicherweise das ursprünglich als Binnit bezeichnete Mineral darstellen; doch existieren von diesen seltenen Kristallen noch keine Analysen. St.

d) Cu_2S,As_2S_3. *Bzw.* $CuAsS_2$. *Cuprometasulfarsenit.?* — Erhitzt man 1 Mol. Cu_2S mit 1 Mol. As_2S_3 in einer Retorte, so sublimiert $AsCl_3$ neben As_2S_3. Das stahlgraue Prod. enthält mehr Cu und weniger As als der Formel entspricht. SOMMERLAD.

C. *Cuprosulfarsenat.* Cu_3AsS_4. — Natürlich als *Enargit*, *Luzonit* und *Clarit.* — Man erhitzt $Cu_3(AsS_4)_2$ unter Luftabschluß. Es hinterbleibt eine dunkelgraue, halbmetallglänzende kristallinische Masse. PREIS (*Ann.* 257, (1890) 201).

Der *Enargit*, der häufig auch CuS enthält, RAMMELSBERG (*Z. d. geol. Ges.* 18, (1866) 243; *Mineralchem.* **1875**, 119; **1886**, 84, **1895**, 49), so daß ihm außer obiger Formel [vgl. PETERSEN (*Jahrb. Miner.* **1870**, 455)] mindestens noch $3Cu_2S,CuS,As_2S_5$ zukommt, GUILLEMAIN (*Dissert. Breslau* **1898**, 47; *Z. Kryst.* **33**, (1900) 78) bildet nach STEVANOVIĆ (*Z. Kryst.* **37**, (1903) 242; **44**, (1908) 349) kurze eisengraue metallglänzende Prismen. Kristallisiert rhombisch-bipyramidal. a : b : c = 0.8694 : 1 : 0.8308. Oft sehr flächenreiche Kristalle; tafelig oder kurzprismatisch. c{001}, eine große Anzahl Vertikalprismen, s{011}, k{101}, seltener Bipyramiden. $(110):(1\bar{1}0) = {}^*81^\circ59'$; $(001):(051) = {}^*76^\circ27'$; $(001):(011) = 39^\circ41'$; $(001):(101) = 43^\circ46'$. Häufig Zwillinge nach {120}. Siehe auch L. S. SPENCER (*Miner. Mag.* **1895**, 11; *Z. Kryst.* 28, (1897) 210); DAUBER (*Pogg.* **92**, (1854) 237). Auch strahlig-blättrig, stenglig, körnig und derb. D. 4.36 bis 4.45. Härte 3. Spez. Wärme 0.1202. SELLA (*Z. Kryst.* 22, (1894) 180). Gibt ein gutes Funkenspektrum, in dem die roten As-Linien deutlich hervortreten. DE GRAMONT (*Compt. rend.* **119**, (1894) 70; *Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 300). Leitet nur scheinbar die Elektrizität (infolge Verwachsung mit Pyrit). BEIJERINK (*N. Jahrb. Miner. Beilage* **11**, (1897/98) 457). — Enthält gewöhnlich kleine Mengen Sb und Fe, auch Spuren Ag, Se, Te, Zn. *Analysen:* PLATTNER (*Pogg.* **80**, (1850) 383); TAYLOR (*Proc. Am. Acad.* **1857**, 1868; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 26, (1858) 349); GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 23, (1857) 420); FIELD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2], 27, (1859) 52); KOBELL (*Ber. Münch. Akad.* **1**, (1865) 161); BITTSANSZKY (*Lotos* **1867**, 20); BURTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **45**, (1868) 34); ROOT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **46**, (1868) 201); D'ACHIARDI (*N. Cimento* **1870**, 19); DANA (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 6, (1873) 127); STELZNER (*Miner. Mitth.* **1873**, 249); WAGNER (*Jahrb. Miner.* **1875**, 70); PETERSEN (*Jahrb. Miner.* **1875**, 386); DOMEYKO (*Miner.* **1879**, 226); TERRILL (*Miner. Soc. London* **6**, (1884) 51); HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 7, (1899) 56); D. NEUFVILLE (*Z. Kryst.* **19**, (1892) 76); RAMMELSBERG; GUILLEMAIN. Vgl. E.; auch unter Cu und Fe.

Luzonit ist vielleicht monosymmetrisch. Meist nur derb. Dunkel rötlich-stahlgrau, violett anlaufend, metallglänzend. D. 4.4. Härte 3 bis 4. *Analysen:* Cl. WINKLER (*Miner. Mitt.* **1874**, 257); BODLÄNDER (*Z. Kryst.* **19**, (1891) 275).

Clarit, eine monokline Modifikation, bildet 3 cm lange büschelförmige bleigraue Aggregate. D. 4.46. Härte 3.5. Gef. von PETERSEN 46.29 % Cu, 17.74 As, 32.92 S, außerdem 1.09 Sb, 0.83 Fe und Spur Zink. Wandelt sich in Kupferkies und Kupferindig um. SANDBERGER (*Jahrb. Miner.* **1874**, 960; 1875, 382, 854). Vgl. WEISBACH (*Jahrb. Miner.* **1875**, 627; *J. B.* **1875**, 1203).

	PREIS.	STEVANOVIĆ. Enargit.
Cu	47.63	49.00
As	19.44	15.88 (+ 1.54 Sb)
S	32.40	33.23
Cu_3AsS_4	99.47	99.65

D. *Cuprocuprisulfarsenat.* $3Cu_2S,CuS,As_2S_5$. *Bzw.* $Cu_7As_2S_9$. — Eine Art des *Enargits.* GUILLEMAIN (*a. a. O.*; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, II, 194).

	GUILLEMAIN. (1)	(2)
Cu	49.28	48.64
As	15.74	16.64
(Sb	1.64	1.31)
S	33.34	34.07
$Cu_7As_2S_9$	100.00	100.66

(1) von San Yuanlo (Col.), (2) von Morococha (Peru), Fe als Pyrit in Abzug gebracht und auf 100 berechnet. GUILLEMAIN. [Die Zahlen unter (1) und (2) aus je 4 Analysen von mir ber. P.]

E. *Cuprisulfarsenite.* a) $12CuS,As_2S_3$. — Bleibt ungelöst als rotbraune M. zurück, wenn man zu $KAsS_2$ in w. Lsg. $Cu(OH)_2$ fügt, solange dieses seine Farbe ändert. Kaliumarsenit und b) bleiben in Lsg. BERZELIUS. Vgl. a. As und K (III, 2, 518).

b) $3CuS,As_2S_3$. — Wird aus der bei a) erhaltenen hyazinthroten Lsg. durch HCl in hellbraunen Flocken gefällt, während in der Fl. KCl und $AsCl_3$ gelöst bleiben. BERZELIUS.

c) $2CuS,As_2S_3$. — Aus einer Cuprisalz-Lsg. durch das entsprechende Natriumsulfid. — Schwarzbrauner Niederschlag, der durch den Strich metallischgrau wird. Gibt bei der Dest. zuerst S, dann As_2S_3 und hinterläßt eine halbgeschmolzene, aufgeblähte, metallischgraue M., vielleicht Cuprosulfarsenit. BERZELIUS.

F. *Cuprisulfarsenate.* a) $7CuS,As_2S_5$. — *Regnolit* ist im wesentlichen diese Verb. Er enthält außerdem etwa 6% Fe und 8% Zn. DANA (*Miner.* 1892, 150); D'ACHIARDI (*N. Cimento* 3, (1870) 314); SPENCER (*Miner. Soc. London* 11, (1895) 77).

b) $3CuS,As_2S_5$. *Bzw.* $Cu_3(AsS_4)_2$. — Man mischt die Lsgg. von 2 T. Natriumsulfarsenat und 3 T. $CuSO_4,5H_2O$, wäscht mit h. W. und trocknet bei 100°. — Rotbrauner Nd., der seine Farbe beim Erhitzen in der Fl. nicht ändert. Sd. Lsg. von $CuSO_4$ verwandelt in CuS. Beim Erhitzen unter Luftabschluß sublimieren As_2S_3 und S und bleibt unter 32.10% (ber. 34.02) Gewichtsverlust das Cuprosalz C). PREIS.

		PREIS.
Cu	31.84	31.46
As	25.16	25.11
S	43.00	43.22
$Cu_3(AsS_4)_2$	100.00	99.79

c) $2CuS,As_2S_5$. — Identisch mit b)? P. — Natriumsulfarsenat-Lsg. gibt mit Cuprisalzen einen dunkelblauen Nd., der beim Trocknen schwarz wird. Diese Verb. fällt auch nieder, wenn man durch saure Lösungen, welche As_2O_5 und CuO enthalten, H_2S leitet; ist As_2O_5 im Ueberschuß vorhanden, so fällt zuerst das braune Salz D, a) nieder, hierauf gelbes As_2S_5. BERZELIUS (*Pogg.* 7, (1826) 29). Bei der Behandlung des Nd. mit $(NH_4)HS$ löst sich nicht nur As_2S_5, sondern durch seine Vermittlung auch vom CuS ein großer Teil. ANTHON (*Repert.* 76, (1836) 125). Sehr verd. NH_3 zieht nur As_2S_5 aus; konz. $(NH_4)HS$ färbt sich durch Aufnahme von etwas CuS braun. GMELIN. — $(NH_4)HS$ gibt in einer Lsg. von As_2O_5 und Cuprisalz neben dem Nd. von CuS eine klare schwachbraune Lsg., aus der HCl einen gelborangenen Nd. fällt. CARNOT (*Compt. rend.* 105, (1887) 121).

V. Kupfer, Arsen und Kohlenstoff. A. *Cupriacetatmetaarsenit.* a) *Allgemeines.* — Es gibt Verbb. mit 1 Mol. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ auf 2 und 3 Mol. $Cu(AsO_2)_2$, die weder in der kristallinischen Beschaffenheit noch in der Farbe verschieden sind. Solche mit dem Mol.-Verhältnis 1 : 1 und 1 : 4 konnten nicht dargestellt werden. AVERY (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1159). — Das *Schweinfurtergrün, Parisergrün, Wienergrün, Kaisergrün, Mitisgrün* enthält kein Cuprosalz und kein freies As_2O_3, wenn es sorgfältig dargestellt wurde, AVERY u. BEANS (*J. Am. Chem. Soc.* 23, (1901) 485), enthält einen Teil des As als As_2O_3 und etwas Cu_2O, STILLMAN (*Chem. N.* 80, (1899) 250); ist $Cu(C_2H_3O_2)_2,3Cu(AsO_2)_2$, EHRMANN (*Ann.* 12, (1834) 92); ist Cupridiacetocuprohexaarsenit: $Cu(C_2H_3O_2)_2,3Cu_2As_2O_5$, SCHIFF u. SESTINI (*Ann.* 228, (1885) 91; Konstitution a. a. O.). Im käuflichen Parisergrün findet sich häufiger ziemlich viel freies As_2O_3. HILGARD (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 690).

b) $Cu(C_2H_3O_2)_2,3Cu(AsO_2)_2$. — Nach A. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4447) als Hexolsalz $[Cu(^{AsO_2}_{AsO_2}Cu)_3](OCOCH_3)_2$ aufzufassen. — Man behandelt Essigsäure mit frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ im Ueberschuß und filtriert, löst As_2O_3 in sd. NaOH, fügt einen Tropfen Phenolphthalein zu und tropft verd. Essigsäure ein, bis die Farbe gerade verschwunden ist, mischt die heißen Lsgg. in solchem Verhältnis, daß 4 Mol. CuO auf 3 Mol. As_2O_3 kommen und läßt mehrere Tage stehen. Läßt sich durch Vereinigung von $Cu(AsO_3)_2$ mit $Cu(C_2H_3O_2)_2$ nicht er-

halten. AVERY (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1159). Entsteht auch aus $Cu_2As_2O_5$ und CH_3CO_2H nicht, aber durch Einw. der letzteren auf frisch gefälltes $Cu_2As_2O_5$ in seiner Mutterlauge, wobei das Prod. zuerst schmutzig gelblichgrün wird. KASTNER (*Repert.* 13, (1821) 469); SATTLER (*a. a. O.*, 44). — Im großen aus h. Lsgg. von As_2O_3 und $Cu(C_2H_3O_2)_2$. Es scheidet sich zunächst $Cu(AsO_2)_2$ ab; erst bei längerer Einw. der essigsauren Fl. entsteht das Doppelsalz. Der Nd. enthält freies As_2O_3; zu seiner Entfernung sind auf 1 g 600 bis 1000 ccm W. zu verwenden unter 24 stündigem Schütteln; dabei geht auch etwas Cu in Lsg. HILGARD (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 690). Auch durch Elektrolyse obiger Lsg. mit Cu-Anode im Leinwandbeutel zu erhalten. FRANCHOT (*Franz. P.* 698696; *Éclair. él.* 32, (1902) *Suppl.*, CLV). — Im einzelnen: 1. Man erhitzt 5 T. gewöhnlichen Grünspan mit so viel W., daß ein flüssiger Brei entsteht, schäumt diesen ab, behandelt den Schaum mit Essig, fügt die geseihte Lsg. zum Brei und treibt diesen durch ein feines Sieb. Andrerseits löst man 4 bis 4½ T. As_2O_3 durch 2- bis 3-stündiges Kochen in 50 T. W., bringt die durch Leinen geseihte Lsg. im Kupferkessel zum Kochen, fügt hierzu nach und nach den Grünspanbrei, unterhält das Kochen, bis die Fl. völlig entfärbt ist, läßt absetzen, dekantiert und sammelt den Bodensatz (der nach dem Trocknen 7.5 T. wiegt) auf Leinen. Die Flüssigkeit enthält noch As_2O_3. Bildet sich ein mehr grauer Nd., so hat man beim Kochen noch Essig zuzufügen. KASTNER; CREUZBURG (*Kastn. Arch.* 17, (1829) 285). — 2. Man macht 5 T. Grünspan mit W. von 50° bis 55° zum dünnen Brei an, schlägt diesen durch ein feines Haarsieb und trägt ihn noch warm in die beständig in starkem Kochen zu erhaltende Lösung von 4. T. As_2O_3 in 50 T. W. ein. So ist die grüne Farbe in wenigen Minuten gebildet. Wird der Brei zu kalt eingetragen, oder das Kochen der As_2O_3-Lsg. unterbrochen, so ist der Nd. schmutzig gelbgrün, wird aber durch Zusatz von Essig und Kochen während einiger Minuten schön grün und kristallinisch. Die vom Nd. getrennte saure Fl., die noch As_2O_3 und CuO [Essigsäure?] enthält, dient bei der folgenden Operation zur Lsg. des As_2O_3. Um die Lsg. von As_2O_3 in W. zu beschleunigen, wird bisweilen zu 4 T. $^1/_{32}$ T. Pottasche gefügt, dann ist aber Zusatz von etwas Essig zur Lsg. nötig. EHRMANN (*Ann.* 12, (1834) 92). — 3. Man gießt die klaren Lsgg. von 1 T. $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ in wenig W. und von 1 T. As_2O_3 in 16 T. sd. W. bei Siedhitze zusammen, rührt um und läßt ruhig erkalten. Auch kann man 1 T. gepulvertes $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ in die sd. Lsg. von 1 T. A_2O_3 in 16 T. W. eintragen, umrühren und hinstellen. GENTELE (*Lehrb. Farbenfabr.*, 2. Aufl., S. 346). — 4. Man mischt die Lsg. von 4 T. gewöhnlichem Grünspan in sd. rohen Essig mit der Lsg. von 3 T. As_2O_3 in sd. rohen Essig und dampft das sattgrüne klare Gemisch ab; es entsteht zuerst wenig gelblicher Nd. durch die Unreinigkeiten des Essigs, hierauf ein grüner, der bei längerem Kochen noch lebhafter und körnig wird. Bei mehr As_2O_3 wird der Nd. heller, bei mehr Grünspan dunkler. LIEBIG (*Repert.* 13, (1821) 446). — 5. Mischt man die sd. wss. Lsg. von gleichviel $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$ und As_2O_3, so entsteht sogleich ein schmutzig olivengrüner Nd., der aber beim Kochen in einigen Minuten und bei langsamem Erkalten in einigen Stunden sich zusammenzieht und in den schön grünen kristallinisch-körnigen übergeht. Die Farbe wird noch schöner, wenn man gleich nach dem Mischen ein gleiches Vol. kaltes W. hinzufügt. EHRMANN. — 6. Man fügt die durch längeres Kochen und Filtrieren erhaltene Lsg. von 4 T. As_2O_3 in 4 T. K_2CO_3 und wenig W. noch heiß nach und nach und unter beständigem Umrühren zu der heißen Lsg. von 3 T. $CuSO_4,5H_2O$ in wenig W., wodurch ein schmutziggrüner Nd. gebildet wird, und fügt 3 T. konzentrierten Holzessig hinzu (von dem 100 T. 15 T. $CaCO_3$ lösen), oder so viel, daß die Fl. etwas nach Essigsäure riecht. Der Nd. nimmt an Vol. ab, und verwandelt sich, wenn man einige Stunden nach dem Mischen, sobald sich eine schön grüne Haut zeigt, erhitzt, in ein schön grünes Kristallpulver, unter Entfärbung der Fl., die man jetzt sogleich abgießt, um das Niederfallen von As_2O_3 zu hindern, das man völlig durch Waschen des Nd. mit sd. W. entfernt. BRACONNOT (*Ann. Chim. Phys.* 21, (1822) 53; *Schw.* 36, 314; *Dingl.* 9, (1822) 451).

Um so satter smaragdgrün — vgl. a. PRECHTL (*Technol. Encyklop.* 9, 29) — je größer die Kristalle (wahrscheinlich Polyeder mit vielen Seiten, u. Mk. sphärisch) sind. EHRMANN. U. Mk. rhombische Prismen, auch durch kurze Ausbildung tafelförmig, meist verwachsen, am häufigsten zu kugelförmigen Aggregaten; letztere haben im Gegensatz zu den einfachen Kristallen sehr geringen Pleochroismus, so daß sie dem Grün einen blauen Ton erteilen. SATTLER (*Z. angew. Chem.* 1888, 36). Unl. — so gut wie unl., HILGARD; vgl. auch HAYWOOD (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 568, 705) — in W. Durch Hydrolyse werden neutrales und basisches $Cu(C_2H_3O_2)_2$ sowie As_2O_3 gebildet, bis bei 36 % gelöstem As_2O_3 Gleichgewicht eintritt. AVERY u. BEANS. Längeres Kochen mit W. bräunt,

wohl durch Verlust an Essigsäure. EHRMANN. Genügend lange Einw. spaltet in die Komponenten. Kocht man mehrere Stunden unter wiederholtem Wechsel mit W., das frei von NH_3 und CO_2 ist, so enthält der getrocknete Rückstand 1.48 % freies Cu, 49.35 % gebundenes CuO, 25.65 % As_2O_3. Erhitzt man mit 500 T. W. im verschlossenen Rohr, so gehen in Lsg. 6.46 % CuO, 24.32 % As_2O_3, 9.27 $(C_2H_3O)_2O$. AVERY. — Aetzalkalien scheiden $Cu(OH)_2$ ab, das beim Kochen mit der Fl. zu CuO, dann unter B. von K_3AsO_4 zu Cu_2O wird. Stärkere Mineralsäuren und konz. Essigsäure zers. unter Hinterlassung von As_2O_3. EHRMANN. Kocht man 0.1 g mit 5 bis 10 ccm 0.5 n. HCl gelinde, so verflüchtigt sich As nicht, sondern bleibt As_2O_3 quantitativ zurück, das dann in kalt gesättigtem wss. $NaC_2H_3O_2$ gelöst werden kann. AVERY (*J. Am. Chem. Soc.* 25, (1903) 1097). — Kochen mit stark überschüssiger Lsg. von As_2O_3 reichert in Prodd., die zu wenig As_2O_3 enthalten, dieses an, aber ohne daß, von Zers.-Prodd. abgesehen, 58.55 % As_2O_3 erreicht werden; bei länger fortgesetztem Kochen wird das Grün plötzlich heller und geht schließlich in Blaugrünweiß über; wiederholte Behandlung führt zu $Cu(AsO_2)_2$ (siehe S. 1228). Durch Behandlung mit neutraler Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ entsteht ein pseudomorphes braunes amorphes Pulver, das mehr Cu, dagegen weniger As_2O_3 und CH_3CO_2H als Schweinfurtergrün und immer H_2O enthält. Kochen mit verd. Essigsäure löst langsam ohne merkliche Aenderung in der Zus. des Ungelösten. AVERY (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1161).

Das Schweinfurtergrün wird als Farbe und als Gift, auch zur Tötung von Pflanzenparasiten verwendet. Im Gemenge mit $CaSO_4$ und $BaSO_4$ als *Neuwiedergrün* und *Berggrün*, mit $PbCrC_4$ als *Papageigrün*, *Kasselergrün*, *Baselergrün* bekannt. — Ueber die mkr. Prüfung vgl. SATTLER.

	Berechnet von AVERY.	EHRMANN.	AVERY.
CuO	31.39	31.67	31.75
$C_4H_6O_3$	10.06	10.29	10.31
As_2O_3	58.55	58.70	57.55
$Cu(C_2H_3O_2)_2,3Cu(AsO_2)_2$	100.00	100.66	99.61

Das Handelsprodukt enthält häufig zu viel As_2O_3. STILLMANN. Vgl. a. MYERS (*Rep. N. J. Agricultural Exper. Stat.* 1897, 408); REITTER (*Wittsteins Vierteljahrsschr.* 7, 359). Auch $NaAsO_2$ haftet ihm an. SATTLER.

Homologe sind anscheinend mit allen Säuren herzustellen, die, wenn sie eine (CO_2H)-Gruppe enthalten, ein lösliches Salz und kein komplexes Ion mit Cu geben. AVERY. Vgl. a. WÖHLER (*Ann.* 94, (1855) 44); P. S. ABRAHAM (*Chem. N.* 21, (1870) 265); VIARD (*Compt. rend.* 139, (1904) 286; *Bull. soc. chim.* [3] 31, (1904) 1138). Das Cu läßt sich nicht durch Zn, Cd, Ni, Co ersetzen. AVERY.

B. *Cuproarsenat-Thioharnstoff.* $Cu_2HAsO_4,6CSN_2H_4$. *Bzw. Zweibasisches Cuprothiocarbamidarsenat.* $[Cu(CSN_2H_4)_3]_2HAsO_4$. — Man sättigt w. Lsg. von Thioharnstoff mit $Cu_3(AsO_4)_2,4H_2O$. — Weiße Nadeln. LOEWENSTAMM (*Dissert., Berlin* 1901); ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM (*Z. anorg. Chem.* 34, (1903) 70).

	Berechnet.	ROSENHEIM u. LOEWENSTAMM. Gefunden.	
Cu	17.54	16.80	16.71
As	10.14	10.07	9.55
S	26.56	26.16	25.83
N	23.24	21.84	

VI. Kupfer, Arsen und Kalium. *Kaliumcupriarsenate.* a) $K_2O,8CuO,3As_2O_5$. — Man löst in geschmolzenem Kaliummetaarsenat 10 % CuO und hält lange nahe dem Schmp. — Grünlichblaue abgeflachte Prismen, die energisch das Licht polarisieren und schräg auslöschen. Leicht schmelzbar. Erst in heller Rotglut zers. Gibt mit H bei 550° As_2O_3, K und etwas As haltendes Cu. Bei etwas höherer Temp., dann aber schneller, reduziert CO unter B. von 8 % As enthaltendem Cu (siehe I, b, α) (S. 1223)). Ll. in verd. Säuren. LEFÈVRE (*Ann. Chim. Phys.* [6] 27, (1892) 50).

		Lefèvre.	
K_2O	6.62	6.78	
CuO	44.76	44.48	44.55
As_2O_5	48.62	49.33	48.91
$K_2O,8CuO,3As_2O_5$	100.00	100.59	

b) $K_2O,2CuO,As_2O_5$. — Man löst in geschmolzenem Kaliummetaarsenat CuO unter Zusatz von etwas K(Na)Cl. Andere Kaliumarsenate geben wegen der leichteren Schmelzbarkeit des Cuprisalzes nicht so gute Kristalle. Bei viel KCl entsteht $CuCl_2$, das im Ueberschuß durch Kaliumarsenat nicht zers. wird und beim Auswaschen der M. mit W. durch Rk. mit dem entstandenen Alkali $Cu(OH)_2$ bildet. — Grünlichblaue durchscheinende Prismen mit schräger Lichtauslöschung. Leicht schmelzbar. Erst in heller Rotglut zers. Ll. in verd. NH_3, sll. in Säuren. Lefèvre.

		Lefèvre.	
K_2O	19.47	19.03	
CuO	32.89	33.21	33.33
As_2O_5	47.64	47.33	47.21
$K_2O,2CuO,As_2O_5$	100.00	99.57	

VII. Kupfer, Arsen und Natrium. A. *Natriumcupriarsenate.* a) $2Na_2O,24CuO,9As_2O_5,23H_2O$. *Bzw.* $Na_2HAsO_4,4Cu_3(AsO_4)_2,11H_2O$. — Man fügt die Lsg. von 4 Mol. $Cu(NO_3)_2$ unter Rühren zu der von 7 Mol. $Na_2HAsO_4,7H_2O$ und wäscht 10 Tage lang aus. Das Filtrat ist dann immer noch kupferhaltig. A. Hirsch (*a. a. O.*, 38).

		Hirsch.
Na_2O	2.75	2.78
CuO	42.22	42.74
As_2O_5	45.86	45.38
H_2O	9.17	
$2Na_2O,24CuO,9As_2O_5,23H_2O$	100.00	

Direkt gefunden: 2.74% Na_2O, 42.72 CuO, 44.77 As_2O_5, 0.79 N_2O_5. Berechnet man letzteres als $Cu(NO_3)_2$ und zieht ab, so ergeben sich obige Zahlen. A. Hirsch.

b) $Na_2O,12CuO,5As_2O_5,12H_2O$. *Bzw.* $NaH_2AsO_4,2Cu_3(AsO_4)_2,5H_2O$. — Man fügt unter Rühren mäßig verd. Lsg. von $Na_2HAsO_4,7H_2O$ (2 Mol.) zu der von überschüssigem $CuSO_4,5H_2O$ (4 Mol.) und wäscht mehrere Tage. Das Filtrat enthält auch nach längerem Waschen noch Spuren von As_2O_5. Saugt man den Nd. ab und deckt nur zweimal mit W., so schließt er etwas SO_3 und Na_2HAsO_4 ein, gibt aber nach deren Abzug dieselbe Verb., allerdings [was unwesentlich ist] mit 4 Mol. H_2O. — Heißes W. führt in $4CuO,As_2O_5$ über. A. Hirsch (*a. a. O.*, 27).

		Hirsch.
Na_2O	2.60	2.63
CuO	39.92	40.09
As_2O_5	48.18	48.07
H_2O	9.30	
$NaH_2AsO_4,2Cu_3(AsO_4)_2,5H_2O$	100.00	

Die Verb. hat jedenfalls Salkowski (*J. prakt. Chem.* **104**, (1868) 166) schon in Händen gehabt, konnte aber nach dem Waschen mit h. W. zu keiner Formel für den hellblauen grünstichigen Nd. gelangen. Er enthielt im Mittel wasserfrei: 4.43% Na_2O, 44.04 CuO, 52.65 As_2O_5, während obige Verb. wasserfrei 2.90 Na_2O, 44.16 CuO, 52.94 As_2O_5 (berechnet nach den gefundenen Zahlen) enthält. A. Hirsch.

c) $2Na_2O,18CuO,7As_2O_5,20H_2O$. *Bzw.* $2Na_2HAsO_4,6Cu_3(AsO_4)_2,19H_2O$. — 1. Man wäscht den nach a) erhaltenen Nd. kürzere Zeit, aber so, daß im Filtrat nur noch Spuren Cu sind. — 2. Entsteht auch aus $Cu(NO_3)_2$ und überschüssigem Na_2HAsO_4. A. Hirsch (*a. a. O.* 38, 39).

		Hirsch.
Na_2O	3.52	3.74
CuO	40.56	40.06
As_2O_5	45.70	45.90
H_2O	10.22	
$2Na_2HAsO_4,6Cu_3(AsO_4)_2,19H_2O$	100.00	

Direkt gefunden: 3.68% Na_2O, 40.08 CuO, 45.12 As_2O_5, 1.00 N_2O_5. Letzteres ist als $Cu(NO_3)_2$ von den gefundenen Werten abgezogen, um obige Zahlen zu erhalten. A. Hirsch.

d) $4Na_2O,36CuO,15As_2O_5,xH_2O$. *Bzw.* $Na_2HAsO_4,2NaH_2AsO_4,6Cu_3(AsO_4)_2,yH_2O$. — Die lufttrocknen Verbb. haben verschiedenen Gehalt an H_2O. [Im folgenden ist letzterer nach der zweiten Formulierung angegeben.]

α) Mit 13.5 (16) *Mol.* H_2O. — Man setzt unter Rühren die Lsg. von $CuSO_4,5H_2O$ (3 Mol.) zu der von überschüssigem Na_2HAsO_4 (3 Mol.) und wäscht 3 Tage, bis das Filtrat nur noch Spuren von As_2O_5 enthält. Bei einem zweiten Vers. wurde die Verb. mit 16 Mol. H_2O erhalten. A. HIRSCH (*a. a. O.*, 30).

	Mit 13.5 Mol. H_2O.	HIRSCH.	Mit 16 Mol. H_2O.	HIRSCH.
Na_2O	3.48	3.52	3.43	3.42
CuO	40.08	40.27	39.58	39.98
As_2O_5	48.37	48.15	47.77	47.30
H_2O	8.07		9.22	
$Na_2HAsO_4,2NaH_2AsO_4,6Cu_3(AsO_4)_2,13.5(16)H_2O$	100.00		100.00	

β) Mit $33^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Man wäscht den nach α) erhaltenen Nd., bis das Filtrat frei von H_2SO_4 ist. A. HIRSCH (*a. a. O.*, 29).

		HIRSCH.
Na_2O	3.16	3.20
CuO	36.40	35.82
As_2O_5	43.94	44.58
H_2O	16.50	
$Na_2HAsO_4,2NaH_2AsO_4,6Cu_3(AsO_4)_2,33^1/_2H_2O$	100.00	

Direkt gefunden: 3.67 % Na_2O, 35.39 CuO, 44.05 As_2O_5, 0.68 SO_3. Bei obigen Zahlen ist SO_3 als Na_2SO_4 in Abzug gebracht worden. A. HIRSCH.

e) $Na_2O,2CuO,As_2O_5$. — Man löst 7 % bis 8 % CuO in $NaAsO_2$, das bei niedriger Temp. geschmolzen ist. — Grünlich durchscheinende Prismen mit schräger Lichtauslöschung. Leicht schmelzbar. Erst in heller Rotglut zersetzt. LEFÈVRE.

		LEFÈVRE.	
Na_2O	13.76		
CuO	35.22	35.76	35.51
As_2O_5	51.02	51.28	50.68
$Na_2O,2CuO,As_2O_5$	100.00		

f) $3Na_2O,3CuO,2As_2O_5$. — Man sättigt geschmolzenes und mit NaCl versetztes $NaAsO_2$ mit CuO. — Blaue durchscheinende Prismen mit schräger Lichtauslöschung. Leicht schmelzbar. Erst in heller Rotglut zers. Ll. in verd. Säuren. LEFÈVRE.

		LEFÈVRE.	
Na_2O	21.08		
CuO	26.91	27.24	27.10
As_2O_5	52.01	52.48	51.84
$3Na_2O,3CuO,2As_2O_5$	100.00		

B. *Natriumchloridcupriarsenate.* — Die Verbb. ähneln im Typus den Apatiten. — Das Cl ist nicht als Cuprioxychlorid vorhanden, da bei Behandlung von b, α) mit $AgNO_3$ im Nd. keine Spur Cu ist, und da Cuprioxychlorid durch wss. Na_2HAsO_4 zers. wird. Zunächst bildet sich wohl Verb. c) und aus dieser durch Einw. von W. a) und b). Ausschlaggebend für die Entstehung der einen oder der andern Verb. ist nicht die Dauer des Auswaschens, sondern die Innigkeit der Berührung mit Wasser. A. HIRSCH (*a. a. O.*, 24).

a) $NaCl,2Cu_3(AsO_4)_2,7^1/_2H_2O$. — 1. Man fügt die Lsg. von $Na_2HAsO_4,7H_2O$ (2 Mol.) zu der eines großen Ueberschusses von $CuCl_2,2H_2O$ (30 Mol.) und wäscht chlorfrei. Das Filtrat enthält noch As_2O_5. A. HIRSCH (*a. a. O.*, 20). — 2. Man versetzt das Filtrat von dem aus 3 Mol. $CuCl_2,2H_2O$ und 3 Mol. $Na_2HAsO_4,7H_2O$ entstehenden Nd., der 2 Tage stehen bleibt (vgl. $4CuO,As_2O_5$, S. 1230), mit $Na_2C_2H_3O_2$, wäscht fast chlorfrei und trocknet an der Luft. A. HIRSCH (*a. a. O.*, 18).

		Hirsch.	
		Nach (1)	(2)
Na	2.04	2.03	3.48
Cl	3.14	3.39	3.02
CuO	42.16	41.99	41.50
As_2O_5	40.71	40.67	40.13
H_2O	11.95		
$NaCl,2Cu_3(AsO_4)_2,7\frac{1}{2}H_2O$	100.00		

Direkt gefunden nach (1) 2.39 % Na, 3.35 Cl, 41.44 CuO, 41.06 As_2O_5; nach (2) 4.20 Na, 2.93 Cl, 40.30 CuO, 41.04 As_2O_5. Wird der Ueberschuß an Na und an As_2O_5 als Na_3AsO_4 abgezogen, so ergeben sich obige Zahlen. Der dann nach (2) noch bleibende Ueberschuß an Na ist jedenfalls an CH_3CO_2 gebunden. A. Hirsch.

b) $3NaCl,5Cu_3(AsO_4)_2,xH_2O$. — Sind wohl keine Verbb. — α) *Mit* 19 *Mol.* H_2O. — Man fügt unter Rühren 2 Mol. $Na_2HAsO_4,7H_2O$ zu 4 Mol. $CuCl_2,2H_2O$ in verd. Lsgg., wäscht bis fast zum Aufhören der Rk. auf As_2O_5 und trocknet an der Luft. — Wird durch h. W. in $4CuO,As_2O_5,H_2O$ übergeführt. A. Hirsch (*a. a. O.*, 14).

β) *Mit* 23 *Mol.* H_2O. — Man arbeitet mit 3 Mol. $Na_2HAsO_4,7H_2O$ und 13 Mol. $CuCl_2$, $2H_2O$ und wäscht chlorfrei. A. Hirsch (*a. a. O.*, 21).

	α)	Hirsch.	β)	Hirsch.
Na	2.41	2.43	2.35	2.44
Cl	3.73	3.74	3.65	3.73
CuO	41.66	42.20	40.64	40.85
As_2O_5	40.23	39.66	39.24	38.58
H_2O	11.96		14.13	
$3NaCl,5Cu_3(AsO_4)_2,19(23)H_2O$	99.99		100.01	

Direkt gefunden: α) 3.49 % Na, 3.59 Cl, 40.50 CuO, 40.95 As_2O_5; β) 3.54 Na, 3.57 Cl, 39.14 CuO, 39.95 As_2O_5. Zieht man die Ueberschüsse an Na und As_2O_5 als Na_2HAsO_4 ab, so ergeben sich obige Zahlen. A. Hirsch.

c) $2NaCl,3Cu_3(AsO_4)_2,xH_2O$. α) *Mit* $13\frac{1}{2}$ *Mol.* H_2O. — Aus 3 Mol. $CuCl_2,2H_2O$ und 3 Mol. $Na_2HAsO_4,7H_2O$ in konz. Lsgg. Man läßt den Nd. 2 Stdn. unter häufigerem Umrühren stehen, rührt wiederholt mit W. auf, filtriert nach 2 Tagen und wäscht fast chlorfrei. A. Hirsch (*a. a. O.*, 16).

β) *Mit* $17\frac{1}{2}$ *Mol.* H_2O. — Aus 6 Mol. $Na_2HAsO_4,7H_2O$ und 11 Mol. $CuCl_2,2H_2O$. Man wäscht mit k. W. chlorfrei und trocknet an der Luft. A. Hirsch (*a. a. O.*, 19).

	α)	Hirsch.	β)	Hirsch.
Na	2.61	2.63	2.50	2.67
Cl	4.02	4.04	3.87	4.15
CuO	40.50	40.38	38.91	39.20
As_2O_5	39.10	39.29	37.57	36.65
H_2O	13.77		17.15	
$2NaCl,3Cu_3(AsO_4)_2,13\frac{1}{2}(17\frac{1}{2})H_2O$	100.00		100.00	

Direkt gefunden; α) 2.97 % Na, 3.99 Cl, 39.86 CuO, 39.70 As_2O_5; β) 3.54 Na, 3.85 Cl, 38.43 CuO, 38.12 As_2O_5. Zieht man die Ueberschüsse an Na und As_2O_5 als Na_2HAsO_4 und bei β) 2.09 % CuO als $4CuO,As_2O_5$ ab, so ergeben sich obige Zahlen. A. Hirsch.

VIII. Kupfer, Arsen und die übrigen Metalle. A. *Calciumcupriarsenat.* — Im *Tirolit* (II, C, b, γ^3), S. 1229) ist $CaCO_3$ als wesentlicher Bestandteil aufzufassen. Von Kobell; Church. — Dem Olivenit (II, C, b, δ), S. 1230) entspricht der *Kalkkupferolivenit.* Mit $Ni_2Co_4O_9$ gemengt als *Winklerit.* Weisbach (*Jahrb. Miner.* **1882**, II, 256).

B. *Magnesiumhaltige Verbindungen.* — Ammoniumcupriarsenat bildet mit $Mg_3(AsO_4)_2$ Mischkristalle. Behrens (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **10**, 57; *J. B.* **1891**, 9).

C. *Aluminiumcupriarsenat.* $Al_2O_3,8CuO,As_2O_5,24H_2O$? — *Chalkophyllit* oder *Kupferglimmer* hat diese Formel. Gef. (gegen ber.) im Mittel aus 3 Analysen 5.97 (7.35)% Al_2O_3, 46.14 (45.39) CuO, 15.54 (16.42) As_2O_5, 31.75 (30.84) H_2O. D. 2.44. Verliert 11 Mol. H_2O bei 100°. Church (*J. Chem. Soc.* [2] 8, (1870) 168). — Hermann (*J. prakt. Chem.* **33**, (1844) 294) fand 3.93 Al_2O_3, 44.45 CuO, 17.51 As_2O_5, 31.19 H_2O; Damour (*Ann. Chim. Phys.* [3] **13**, (1845) 404) 1.80 u. 2.13 Al_2O_3, 52.92 u. 52.30 CuO, 19.35 u. 21.27 As_2O_5, 23.94 u. 22.58 H_2O. — Die Best. des W. durch Church ist nicht einwandfrei. Chalkophyllit enthält außerdem SO_3, und zwar 4.74 Al_2O_3, 45.93 CuO, 7.04 SO_3, 14.46 As_2O_5, 28.26 H_2O, zusammen 100.43. Aus diesen Zahlen läßt sich keine einfache Formel herleiten. Hartley (*Z. Kryst.* **31**, (1899) 589).

D. *Kupfersilicidarsenid.* $Cu_4Si_9As_4$. — Durch Zusammenschmelzen von Cu mit überschüssigem As und Si unter Kryolith erhält man einen spröden speißgrauen König von kristallinischem Gefüge. Gef. 31.88 % Cu, 31.21 Si (ber. 31.51, 31.27). WINKLER (*J. prakt. Chem.* **91**, 193; *C.-B.* **1864**, 778).

E. *Cupriarsenwolframat.* $3CuO,As_2O_5,18WO_3,30H_2O$. — Man versetzt die Lsg. von $As_2O_5,9WO_3,14H_2O$ mit wss. $Cu(NO_3)_2$, engt auf dem Wasserbade ein, läßt langsam erkalten oder freiwillig verdunsten und kristallisiert zweimal um. Trägt man in die Lsg. der Arsenwolframsäure $CuCO_3$ ein und engt ein, so erhält man ohne Ausscheidung von Kristallen eine blaugrüne undurchsichtige Masse. — Blaue stark glänzende Kristalle, wahrscheinlich rhombische Tafeln, meist innig miteinander verwachsen. H_2O beginnt schon bei 60° zu entweichen, die letzten Anteile werden erst bei Dunkelrotglut ausgetrieben. Das entwässerte Salz ist in der Hitze braunrot, nach dem Erkalten grün; unl. in k. und in sd. Wasser. NH_3 gibt auch in Ggw. von Weinsäure einen weißen Nd. H_2S fällt aus der wss., mit wenig HCl versetzten Lsg. kein As; die Lsg. wird durch Reduktion tiefblau. FREMERY (*Ueber Arsenwolframsäure und ihre Salze, Dissert., Freiburg* **1884**, 30; vgl. a. *Ber.* **17**, (1884) 296). — Ll. in W. Die Lsg. trocknet beim Eindampfen zu einem durchsichtigen Firnis ein und gibt beim Versetzen mit wss. NH_4Cl oder KCl blättrige ll. Doppelsalze. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 425; *Ann.* **245**, (1888) 55).

		FREMERY.
CuO	4.58	4.68
As_2O_5	4.44	4.44
WO_3	80.54	80.40
H_2O	10.44	10.47
$3CuO,As_2O_5,18WO_3,30H_2O$	100.00	99.99

F. *Kupferarsenmolybdate.* a) *Cupriarsenosomolybdat.* $2CuO,3As_2O_3,6MoO_3,6H_2O$. — Man mischt die Lsg. von gummiartigem $3(NH_4)_2O,5As_2O_3,12MoO_3,24H_2O$ mit der Lsg. von $CuSO_4$ und läßt stehen. Fein gepulvertes $CuSO_4,5H_2O$ ist unl. in der k. Lsg. des Ammoniumsalzes, gibt aber beim Kochen eine klare Lsg. — Grüne oktahedrale Kristalle. (Gef. 34.67 und 34.89 % As_2O_3; ber. 34.41, so daß dem Salz wohl Spuren von As_2O_3 beigemengt waren). GIBBS (*Proc. Am. Acad.* **21**, (1885) 86).

b) *Cupriarsenmolybdate.* α) $Cu_3(AsO_4)_2,6MoO_3$. — Konnte nicht erhalten werden. Die neben H_2SO_4 in der Luftleere grünlichweiß erstarrte sirupdicke kalt gesättigte Lsg. von $CuCO_3$ in Arsenmolybdänsäure ist in W. völlig löslich. PUFAHL (*Dissert.*; *Ber.* **17**, (1884) 218).

β) $Cu_3(AsO_4)_2,18MoO_3$. — Ll. in Wasser. KEHRMANN (*Z. anorg. Chem.* **7**, (1894) 425).

γ) $3Cu(OH)_2,As_2O_5,18MoO_3,34H_2O$. — Aus Cuprisalz und den Säuren $As_2O_5,18MoO_3,28$ oder 38 H_2O. — Dunkelgrasgrüne dihexagonal-bipyramidale wie Quarz gestaltete Kristalle. Ll. in W. gelblichgrün. PUFAHL (*Dissert., Berlin* **1888**, 43). — a : c = 1 : 1.3655. Kombination von Prisma {10$\bar{1}$0} mit Pyramide {10$\bar{1}$1}. (10$\bar{1}$1) : (10$\bar{1}$0) = *32°23'; (10$\bar{1}$1) : (01$\bar{1}$1) = 49°57'. SCHEIBE (*Z. ges. Naturw.* **62**, (1889) 485). GROTH (*Chem. Kryst.* **1908**, II, 882).

		PUFAHL.
CuO	6.38	6.33
As_2O_5	6.17	6.19
MoO_3	69.56	69.37
H_2O	17.89	17.97
$3Cu(OH)_2,As_2O_5,18MoO_3,34H_2O$	100.00	99.86

δ) $CuH_4As_2O_8,6MoO_3,15H_2O$. — 1. Man dampft wiederholt eine Lsg. von $H_6As_2O_8,6MoO_3,7H_2O$ mit $Cu(NO_3)_2$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ ab unter erneutem Zusatz von W. und läßt die heiß gesättigte Lsg. kristallisieren. — 2. Man dampft die Lsg. von γ) nach Zusatz von As_2O_5 ab. — Himmelblaue rhombische dicktafelige Kristalle. Verwittert an der Luft gleich

und wird weiß. PUFAHL (*Dissert.*, 27). — Rhombisch bipyramidal; a : b : c = 0.788 : 1 : ?. Kombination von vorherrschend c {001} mit m {110}, r {101}. (110) : (1̄10) = 76°30′. Positive Doppelbrechung; Achsenebene a {100}. SCHEIBE; GROTH (*Chem. Kryst.* **1908**, II, 874, oben).

c) *Cupripyrosulfarsensulfomolybdat?* — In wss. $CuSO_4$ gibt $2Na_2S,As_2S_5.2MoS_3,14H_2O$ einen dunkelrotbraunen Niederschlag. WEINLAND u. SOMMER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 46).

d) *Cupripyrosulfarsensulfoxymolybdat?* — In wss. $CuSO_4$ gibt $K_4As_2Mo_2S_{10}O_3,6H_2O$ einen rotbraunen, in NH_3 unl. Niederschlag. WEINLAND u. SOMMER (*a. a. O.*, 56).

e) *Cuprimetasulfarsensulfoxymolybdat?* — In der Lsg. von $KAsS_3(MoO_2S),2^1/_2H_2O$ erzeugt wenig Cuprisalz einen braunroten, überschüssiges einen schwarzbraunen Niederschlag. WEINLAND u. SOMMER (*a. a. O.*, 61).

G. *Uranylcupriarsenat.* $2U_2O_3,CuO,As_2O_5,8HO_2$. — 1. Löst man frisch gefälltes und ausgewaschenes $CuCO_3$ in überschüssiger H_3AsO_4 und mischt mit einer Lsg. von $UO_2(NO_3)_2$, so tritt nach kurzer Zeit Trübung ein und es bilden sich grüne Kristallblättchen. Die Ausscheidung schreitet viele Stunden ständig fort. Sie läßt sich durch Erwärmen beschleunigen. Man erhält dann aber nur ein feines Kristallmehl. CL. WINKLER (*J. prakt. Chem.* [2] **7**, (1873) 13). — 2. Man kocht $H_2UO_4,As_2O_5,8H_2O$ mit basischem (durch Ausziehen von Grünspan mit W. erhaltenem) Cupriacetat, wobei die gelbe Farbe in eine grüne übergeht. WERTHER (*J. prakt. Chem.* **44**, (1848) 127). — H_2O entweicht beim Glühen. WERTHER. — Als *Zeunerit* kommt bei Schneeberg, WEISBACH (*Jahrb. Miner.* **1871**, 869; **1872**, 206), und bei Joachimsthal, LAUBE (*Lotos* 22, 210; *Jahrb. Miner.* **1873**, 191) ein Mineral vor, dem erst die Formel $6U_2O_3,3CuO,2As_2O_5,24H_2O$ gegeben wurde, während später, WEISBACH (*Freiberger Jahrb.*; *Jahrb. Miner.* **1873**, 314) obige angenommen wurde. — Grasgrün; auf den Spaltflächen perlmutterglänzend. Tetragonal, isomorph mit dem sehr ähnlichen Kupferuranit. Optisch einachsig. SCHRAUF (*Miner. Mitt.* **1872**, 181). Teils tafelartig, teils pyramidal, auch in ziemlich reinen spitzen Pyramiden. oP, P, ∞P, WEISBACH; oP, 2P∞, 4P∞, SCHRAUF. Vollkommen basisch spaltbar. D. 3.2 bis 3.53. Härte 2.5.

		Berechnet von		Winkler.		
		Winkler.	Werther.	Künstlich.	Natürlich.	Werther.
$2U_2O_3$	576.0	55.95	55.85	57.21	55.95	54.95
CuO	79.4	7.71	7.72	7.01	7.71	7.37
As_2O_5	230.0	22.36	22.41	22.11	22.34	
$8H_2O$	144.0	13.98	14.02	14.65	14.00	15.1
$2U_2O_3,CuO,As_2O_5,8H_2O$	1029.4	100.00	100.00	100.98	100.00	

H. *Cupriarsenvanadiumwolframat.* — In der Lsg. von $18(NH)_2O,2As_2O_5,13V_2O_5,39WO_3,88H_2O$ gibt ammoniakalische Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ einen roten Nd., unl. in sd. W., ll. in verd. HNO_3. ROYERS (*J. Am. Chem. Soc.* **25**, (1903) 307).

Kupfer und Antimon.

Uebersicht: I. *Antimonkupfer.* a) Allgemeines, S. 1243. — b) Bestimmte Verbindungen, S. 1247. — II. *Cu, Sb und O.* A. Kupferantimonite, S. 1248. — B. Kupferantimonate, S. 1248. — III. *Cu, Sb und N,* S. 1250. — IV. *Cu, Sb und S,* S. 1250. — V. *Cu, Sb und Cl,* S. 1252. — VI. *Cu, Sb und C,* S. 1252. — VII. *Cu, Sb und K,* S. 1253. — VIII. *Cu, Sb und W,* S. 1253. — IX. *Cu, Sb und As, besonders Fahlerze,* S. 1253.

I. Antimonkupfer. — Die violetten Legierungen wurden von den Alchemisten *Reguli der Venus* genannt. ROBERTS-AUSTEN (*Iron* **31**, (1888) 53). — a) *Allgemeines.* α) *Darstellung und Konstitution.* — Vgl. a. β). — Durch Zusammenschmelzen von Cu mit Sb, wobei keine Feuererscheinung auftritt, oder mit Sb_2S_3, wobei zugleich CuS entsteht. CHRISTOFLE (*Combin. de l'antimoine avec les métaux, Göttingen* **1863**, 16). — Die Existenz der Verbb. Cu_3Sb und Cu_2Sb (mit 61 % und 51 % Cu) ergibt sich aus der mkr. Prüfung und aus der Erstarrungspunktkurve, STEAD (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1898) 1112), BAIKOFF (*Dissert., St. Petersb.* **1902**; *Bull. soc. d'encourag.* **102**, (1903) I, 626; *J. russ. phys. Ges.* **36**, (1904) 111; *C.-B.* **1905**, I, 666; *Bull. soc. chim.* [3] **33**, (1905) 243), die von Cu_4Sb und Cu_2Sb aus dem Verlaufe der elektrischen Leitfähigkeit, KAMENSKY (*Phil. Mag.* [5] **17**, (1884) 270; *Proc. Phys. Soc.* **6**, 53), aus diesem und beim Zusammenschmelzen mit Blei. BALL (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 167). Vgl. a. Cu,

Pb und Sb. Der Verb. Cu_4Sb entspricht ein Maximum der Dichte. KAMENSKY. Die Existenz von Cu_3Sb ist zu vermuten, weil sich das erste und dritte gerade Stück des Linienzuges der spez. Vol. (vgl. unter β)) bei etwa 39 % Sb schneiden. Daß die Ecken Verbb. entsprechen, ist wenig wahrscheinlich. MAEY (*Z. physik. Chem.* 50, (1905) 204). Unstetigkeiten der Härtekurve sprechen für die Existenz der Verbb. Cu_3Sb und Cu_2Sb, ein steiler Abfall der EMK in der Lsg. von $SbCl_3$ in HCl für die von Cu_2Sb. BAIKOFF. Die Existenz von Cu_2Sb ist durch mkr. Untersuchung erwiesen. CHARPY (*Compt. rend.* 124, (1897) 958, 1151; *Bull. soc. d'encourag.* [5] 2, (1897) 397). Ein Maximum der Erstarrungspunktkurve entspricht der Verb. Cu_5Sb_2. Die anderen Legierungen enthalten diese Verb. und Sb bzw. Kupfer. MATHEWS (*J. Franklin Inst.* 153, (1902) 122). Das Maximum liegt bei 46 % Sb, also zwischen den Verbb. Cu_3Sb und Cu_2Sb. HIORNS (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, (1906) 617). Dem Maximum des Schmp. entspricht ein Maximum der thermischen Ausdehnung; die diese beiden Maxima aufweisende Legierung (mit etwa 83 % Cu) ist eine feste Lsg. LE CHATELIER (*Compt. rend.* 128, (1899) 1444). Das von LE CHATELIER (*Bull. soc. d'encourag.* 94, (1895) 573) bei etwa 40 % Sb und 650° gefundene Maximum der Erstarrungspunktkurve, und die von CHARPY in der Nähe von 35 % Sb gefundene größte Einheitlichkeit in der Struktur sprechen für die Existenz von Cu_3Sb und nicht (wie GAUTIER (*Bull. soc. d'encourag.* [5] 1, (1896) 1300; *Contribution à l'étude des alliages, Paris* 1901, 99, 119) will) für Cu_2Sb. MAEY. — Man hat 5 Klassen von Legierungen zu unterscheiden: 1. Die homogene Mikrostruktur des Sb wird durch Eintritt von 0.5 % Cu gestört. Die Sb-Körner werden, bei steigendem Gehalt an Cu immer mehr, von der purpurnen Verb. Cu_2Sb eingehüllt. Bei 10 % Cu tritt ein Eutektikum auf, das bei 24.2 % Cu allein vorhanden ist. 2. Mit steigendem Gehalt an Cu kristallisiert im Eutektischen immer mehr Cu_2Sb, das bei 51.5 % Cu die ganze M. ausmacht. 3. Später tritt Cu_2Sb immer mehr zurück und verschwindet bei 61.5 % Cu; es erscheint eine weiße Verb. Cu_3Sb, die beim Aetzen mit HCl purpurn wird und bei 61.5 % Cu allein vorhanden ist. 4. In den Legierungen mit 61.5 % bis 69 % Cu werden Körner von dünnen Adern umschlossen, aus denen Nadeln etwas in die Körner eindringen. Steigt der Gehalt an Cu auf über 64 %, so werden die Adern dicker und erscheinen Kristallite in der körnigen, an Cu ärmeren Grundmasse. Bei 69 % Cu, wo sich die Menge der Kristallite vermehrt hat, scheint ein zweites Eutektisches von sehr komplizierter Struktur vorzuliegen, das wahrscheinlich aus mehr als einer bestimmten Verb. besteht und kein freies Cu enthält. 5. Bei Legierungen mit mehr als 69 % Cu fällt aus dem Eutektischen Cu aus, zunächst in einzelnen Kügelchen, die noch Sb enthalten, und sich in Linien und Winkeln anordnen, aus denen bei steigendem Gehalt an Cu dendritische Kristallite entstehen, während die Mikrolithe der 4. Klasse fehlen. Die Farbe der Kristallite geht mit abnehmendem Gehalt an Sb von gelb in rot über. 0.1 % bis 0.2 % Sb bleiben in den Kristalliten, wahrscheinlich als eine feste Lsg. eines Antimonids in Kupfer. STEAD. Vgl. a. CAMPBELL (*J. Franklin Inst.* 154, (1902) 209). Die Mikrostruktur zeigt bei den Legierungen mit 0 % bis 25 % Cu, namentlich nach dem Angriff durch verd. HCl, weiße Kristalle von Sb in einem dunklen Eutektischen, bei 25 % bis 60 % Cu violette Kristallite von Cu_2Sb, deren Menge ständig zunimmt, in einem fast weißen Eutektischen, das sich in zwei Bestandteile sondert beim Angriff durch HCl oder beim Erhitzen an der Luft. Die im Gesamtanblick noch violetten Legierungen mit 60 % bis 70 % Cu haben um violette kristallinische Körner ein aus kleinen weißen Kristallen gebildetes Netzwerk, das sich beim Erhitzen an der Luft zuerst oxydiert. Bei 70 % bis 100 % Cu erscheinen beim Erhitzen an der Luft Kristallite (wahrscheinlich aus Cu), die sich mit zunehendem Gehalt an Cu zu immer gedrängter werdenden Dendriten vereinigen. CHARPY. — Die Schmelzpunktkurve besteht aus vier Zweigen. Beim

Erstarren der Schmelzen fallen als feste Phasen aus: bei 0% bis 24% Cu (629° bis 524°) Sb oder feste Lsgg. von Cu_2Sb in Sb; bei 24% bis 40% Cu (524° bis 587°) die Verb. Cu_2Sb; bei 40% bis 51% Cu (587° bis 668°) feste Lsgg. von Sb in Cu_3Sb, die bei 587° in ein Gemenge von Cu_2Sb und feste Lsgg. von Sb in Cu_3Sb zerfallen; bei 51% bis 61% Cu (668° bis 687°) feste Lsgg. von Sb in Cu_3Sb; bei 61% Cu die Verb. Cu_3Sb; bei 61% bis 70% Cu (687° bis 628°) feste Lsgg. von Cu in Cu_3Sb; bei 70% bis 100% Cu feste Lsgg. von Sb in Cu. Bei weniger als 51% Cu gibt schnelles und langsames Abkühlen dieselbe Mikrostruktur, bei 53.5% bis 70% Cu verschiedene. Dementsprechend lassen sich nur die letzteren Legierungen härten. Cu_3Sb besteht in zwei Modifikationen. Beim Uebergang der β- in die α-Modifikation zerfallen die Mischkristalle der Legierungen mit 53.5% bis 61% Cu in ein Gemenge von Cu_2Sb und Cu_3Sb, die der mit 61% bis 70% Cu in ein Gemenge von Cu_3Sb und einer festen Lsg. von Sb in Cu. Die Umwandlungen erfolgen nur bei langsamer Abkühlung, bei schneller nach der Erstarrung erhält man gehärtete Legierungen aus homogenen Mischkristallen von β (vgl. b, γ)) im falschen Gleichgewicht. BAIKOFF. Vgl. a. bei β). Die Abkühlungskurve weist auf eine bestimmte Verb. (60% Cu) und zwei eutektische Legierungen (25% und 71% Cu) hin. Aus den Legierungen mit 0% bis 25% Cu scheiden sich, sobald die Erstarrung beginnt, Kristalle von Sb ab, die mit sinkender Temp. wachsen; das Flüssige wird dadurch immer reicher an Cu, bis bei der Zus. des Eutektischen ($Sb + Cu_2Sb$) die Erstarrung bei konstanter Temp. unter Trennung in Sb und Cu_2Sb stattfindet. Aehnlich verhalten sich die Legierungen mit 25% bis 60% Cu, nur daß im Anfange des Erstarrens Cu_2Sb sich abscheidet. Diese Verb. im zweiten Eutektischen ($Cu_2Sb + Cu$) gibt die Abkühlung der Legierungen mit 60% bis 70% Cu, während aus den reicheren Cu sich abscheidet. CHARPY. — Aus den Unterss. von BAIKOFF und KAMENSKY folgt das Vorhandensein von Cu_3Sb, Cu_2Sb und von Mischkristallen nur an der Seite des reinen Cu und der Eutektischen an der Sb-Seite. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 418). — Die vollständigste feste Lsg. liegt vielleicht bei 0.5% Sb vor. STANSBIE (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, (1906) 48). Vgl. Einw. von HNO_3 unter β).

β) *Eigenschaften.* — Vgl. a. unter b) und S. 639. — Die *Farbe* geht von der des Cu mit wachsendem Gehalt an Sb in Violett über und wird dann grünlichweiß. Die Violettfärbung besteht zwischen 55% und 25% Cu. Die Legierungen mit 75% bis 55% Cu laufen leicht an. Farbe und Art des Bruches sind folgende: Bei 90% Cu hellrot, körnig; 85% Cu orangefarben, grobkörnig; 80% Cu rötlichgrau, körnig; 75% Cu grau, körnig; 70% Cu weiß, sehr feinkörnig; 65% Cu gelblichweiß, feinkörnig; 60% Cu weiß glasig, feinkörnig; 55% Cu bläulichgrau, muschlig; 50% Cu purpurgrau, faserig; 45% Cu purpurn, faserig; 40% Cu bläulich, sehr fein kryptomuschlig; 35% Cu hellpurpurn, kleine Platten von Kristallen; 30% Cu hellpurpurn, große Platten von Kristallen; 25% Cu hellpurpurn, stärker kristallinisch als Sb; 20% Cu dunkelgrau, kristallinisch; 15% Cu grau, feinkristallinisch; 10% Cu grau, stark kristallinisch; 5% Cu grauweiß, stark kristallinisch. KAMENSKY. Eine goldähnliche Legierung wird durch Zusatz von 6 T. Sb zu 100 T. geschmolzenem Cu erhalten. HELD (*D. R.-P.* 54846 (1889)). — Ueber die *Mikrostruktur* s. unter α). Anlassen ändert sie sehr wegen Zers. der festen Lsgg. und wegen des Dimorphismus von Cu_3Sb (siehe b, γ)). BAIKOFF.

Die *Dichte* steigt nach KAMENSKY mit wachsendem Gehalt an Cu bis 8.871 für Cu_4Sb (65%) Cu; im einzelnen:

% Cu	0	10	15	20	25	30	40	45	50	55
D.	6.700	7.005	7.080	7.306	7.407	7.615	7.995	8.194	8.339	8.504

% Cu	60	65	70	75	80	85	90	95	100
D.	8.617	8.871	8.823	8.811	8.802	8.262	8.637	8.727	8.85

Die D. für die an Cu reichen Legierungen ist unwahrscheinlich groß; sie enthielten vielleicht Hohlräume. MAEY. — Der Linienzug für die *spez. Vol.* (*v*) zerfällt nach MAEY in drei wesentlich gerade Stücke, die von 0% bis 31% Sb, von 31% bis 55% Sb und von 55% bis 100% Sb reichen. Im einzelnen ist D. und *v*:

% Sb	0	9.0	10.7	14.0	19.0	24.3	30.2	36.3	39.5
$D._4^{17.5}$	8.862	8.786	8.810	8.844	8.836	8.814	8.804	8.647	8.580
v	0.1129	0.1138	0.1135	0.1131	0.1132	0.1135	0.1136	0.1156	0.1166

% Sb	47.8	54.5	60.0	69.7	84.1	100
$D_4^{17.5}$	8.318	8.173	7.930	7.612	7.118	6.668
v	0.1202	0.1224	0.1261	0.1314	0.1405	0.1499

Für 54.5 % bis 100 % Sb (p) ist nach der Mischungsformel $v^1 = 0.0895 + 0.000604$ p. Maey. — Die *Härte* erreicht bei 42 % Sb (entsprechend Cu_3Sb) ein Maximum, die Kurve ändert bei einem Cu_2Sb entsprechenden Gehalt ihre Richtung. Die Härtung ist bedingt durch die beiden Modifikationen von Cu_3Sb und die Fähigkeit der Modifikation β (vgl. unter α)), mit Cu und Sb Mischkristalle zu bilden. Solojeff bei Baikoff. — 0.15 % Sb machen das Cu etwas kaltbrüchig und stark rotbrüchig. Karsten. Cu mit 0.2 % Sb läßt sich schlecht walzen. Lewis (*Engng.* 76, (1903) 753). Die Legierung mit 30 % Cu ist sehr spröde. Kamensky. Ueber die Sprödigkeitszone bei den verschiedenen Legierungen vgl. a. Guillet (*Rev. Métall.* **4**, (1907) 627; *Compt. rend.* **144**, (1907) 847, 1008).

Die *thermische* Ausdehnung bei 63° hat nach Le Chatelier (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1445) zwischen 90 % und 85 % Cu ein Maximum; im einzelnen:

% Cu	100	95	90	85	80	57	33	10	0
	16.3	19.2	20.2	20	19.2	14.5	11.5	9.1	10

Der Schmp. des Cu (vgl. a. unter α)) sinkt bei Zusatz von Sb zunächst bis 31.5 % Sb (Eutektikum), steigt dann, erreicht ein Maximum bei etwa 46 % Sb (feste Lsg., die bei 410° in zwei getrennte Körper zerfällt), fällt bis 75 % Sb (wahres Eutektikum) und steigt zuletzt wieder. Im einzelnen:

% Sb	0.1 bis 2	bis 5	bis 9	bis 13	15 bis 19	22 bis 25	bis 27.5
	1080 bis 1064	bis 1025	bis 970	bis 920	905 bis 863	840 bis 800	bis 740°

% Sb	30 bis 31	31.5 bis 32	34 bis 37.5	38.64	40 bis 46	47 bis 48	48.3
	655 bis 637	630	645 bis 655	660	665 bis 670	665 bis 660	655°

% Sb	50 bis 55	bis 60	bis 74	75	76 bis 97	98 bis 99.5
	650 bis 630	bis 600	bis 480	470	480 bis 595	600 bis 622°

Hiorns. Schmpp. nach Baikoff:

% Cu	70	67	65	63	62	60	57	56	55	51	50
	628	638	648	652	667	676	672	676	676 (668)	652.5	652.5

% Cu	45	44	40	35	30	25	16.5	10	9	0
	619.5	610	586	562.5	534	527	543.5	576.5	582.5	620

Eine Legierung mit 75 % Sb zeigt Ueberschmelzung, wobei die Temp. 3° unter den wahren Erstarrungspunkt von 520° sinkt. Roberts-Austen (*Proc. Roy. Soc.* **63**, (1898) 450).

Die *elektrische* Leitfähigkeit des Cu nimmt bei Zusatz von Sb zunächst schnell ab bis Cu_4Sb, steigt dann bis Cu_2Sb und fällt schließlich langsamer. Das Verhältnis [absol. Werte sind nicht angegeben] ist folgendes:

% Sb	100	95	90	85	80	75	65	60	50	49	45	40
	58	69	74.5	77	87	89	105.5	120	85	121	57	52

% Cu	35	31.9	30	25	20	15
	53	48	60	63	65	77

Kamensky. — Legierungen mit 8 % bis 48 % Cu haben gegen Sb in der Lsg. von $SbCl_3$ in HCl dieselbe EMK.; sie sinkt dann schnell. Baikoff.

Keine Legierung verliert Sb beim Schmelzen im verschlossenen Tiegel, dagegen beim Erhitzen des feinen Pulvers in H oder auf Kohle vor dem Lötrohr. HCl greift nur oberflächlich an, HNO_3 löst Cu und oxydiert das Antimon. Christofle. Die Wrkg. von verd. HNO_3 ist ähnlich, wenn auch abgeschwächt, wie auf Kupferarsenid (vgl. S. 1223); 1 g der Legierung gibt mit 15 ccm Säure, die 5.926 g HNO_3 enthält:

% Sb	0.00	0.05	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
ccm NO	217	210	205	197	194	197	200	202	208	207	208
mg salpetrige Säure in Lsg.	129	130	129	120	126	127	132	134	136	134	135

Stansbie (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, (1906) 1074; vgl. a. 48).

b) *Bestimmte Verbindungen.* — Zugleich auch Prodd., die wohl keine Verbb. sind. Vgl. Cu und As, S. 1223.

α) Cu_6Sb bis Cu_5Sb. — *Horsfordit* aus der Nähe von Mytilene mit durchschnittlich 73.37 % Cu und 26.86 % Sb hat eine Farbe wie natürliches Ag. Der frisch stark glänzende Bruch wird leicht, besonders in Ggw. von H_2S trübe. Ohne Kristallisation und Spaltflächen, brüchig mit unebenem Bruch. Härte 4 bis 5. D. 8.812. Schmelzbarkeit zwischen Antimonglanz und Natrolith. Durch Zusammenschmelzen der Bestandteile künstlich zu erhalten. D. 8.829 (ber. 8.19). Laist u. Norton (*Am. Chem. J.* **10**, 60; *Chem. N.* 57, 138; *J. B.* **1888**, 625).

β) Cu_4Sb. — 1. Aus den Komponenten. Siehe I, a, *α*). — 2. Schmilzt man die aus 80 % bis 35 % Pb und 20 % bis 65 % Cu_2Sb bestehenden Legierungen und läßt sehr langsam abkühlen, so erhält man drei Schichten, von denen die obere diese Verb. ist. Scheidet sich auch aus der Schmelze von 50 % Cu, 25 % Sb, 25 % Pb beim Abkühlen aus. — Fast weiß, von muschligem Bruch. D. 8.871. Beim Schmelzen mit Ag_2S wird, ebenso wie bei Cu_2Sb, das Cu fast völlig durch Ag ohne große Aenderung des Charakters der Legierung ersetzt. Ball. Leitet noch etwas schlechter als Antimon. Kamensky.

		Kamensky.	Ball.
Cu	68.1	68.38	67.43
Sb	31.9	31.62	32.46
Cu_4Sb	100.0	100.00	99.89

γ) Cu_3Sb. — Hellgrau mit schwach grünlicher Nuance. Dimorph. Ist die entsprechende Legierung bei 600° fest geworden und schreckt man sie in W. ab, so entsteht die Modifikation *β* in einer bei gewöhnlicher Temp. beständigen Form. Sie hat D. 8.51 (ähnlich bei Maey, vgl. unter a, *β*)), schmilzt bei 687° und geht bei 407° unter Entw. von 2.5 Kal. in die *α*-Modifikation von D. 8.48 über. Die Umwandlung ist analog der des prismatischen S in oktaedrischen, erfolgt aber schneller. *β* bildet Mischkristalle mit Sb und Cu, *α* keine festen Lsgg. Baikoff. Hat von allen Legierungen die größte Härte. Solowjeff. W. oxydiert die Verb. schneller als Cu_2Sb. Baikoff. — In den Gestübben von Bleiöfen vorkommende Pb, Fe, Ni, Co enthaltende Kristalle sind oktaedrisch, beim Umschmelzen von Hartblei entstehende, die Pb und As enthalten, rhombisch. Stevanović (*Z. Kryst.* **40**, 321; *C.-B.* **1905**, I, 953).

δ) Cu_2Sb. — Der eigentliche *Regulus* der Venus. Kamensky. — Violette harte mkr. Kristalle. Charpy. Sehr feinkörnig. D. 7.463. Christofle. D. 8.339. Kamensky. Bruch kristallinisch, unregelmäßig. Ball. EMK bei Solowjeff. Schmilzt bei 587° unter Zers. und B. von Cu_3Sb. Baikoff. Ersatz von 1/2 At. Cu durch 1 At. Ag beim Schmelzen mit Ag_2S ändert die Farbe nicht. Ball.

		Kamensky.
Cu	50.5	50.85
Sb	49.5	49.15
Cu_2Sb	100.0	100.00

ε) Cu_3Sb_2. — Man schmilzt die ber. Mengen Cu und Sb unter Borax. Elsässer (*Wied. Ann.* 8, (1879) 458). — Schön violett, sehr spröde. Elsässer. Sehr feinkörnig. D. 7.387. Christofle. D. 8.00 bis 8.05 (ber. 7.9). Schmilzt ziemlich leicht unter Rotglut. Leitet den elektrischen Strom ohne Zers. Elsässer.

ζ) CuSb. — An der Oberfläche der erstarrten Schmelze dicke Nadeln. D. 7.119. Christofle. D. 7.99. Calvert u. Johnson (*Phil. Mag.* [4] 18, 354; *J. B.* **1859**, 120).

η) $CuSb_2$. — Bildet in den Hohlräumen der geschmolzenen Legierung treppenförmig angeordnete Rhomboeder von etwa 98°. D. 6.825. Nimmt beim Erhitzen in H allmählich verschiedene Farben an und wird schließlich wieder fast farblos. Cristofle.

II. Kupfer, Antimon und Sauerstoff. A. *Kupferantimonite.* — a) Ueber *Cuproantimonit* vgl. B, a).

b) *Cupriantimonite.* α) $10CuO,3Sb_2O_3,19H_2O$. — Natürlich als *Trombolith* (vgl. a. Cupridiorthophosphat, S. 971). — Gelbgrüne Massen. D. 3.668. Gibt über H_2SO_4 1.12 % H_2O ab, bei 100° 3.21 %, bei 200° 7.21 %, bei Dunkelrotglut 16.56 %. Schmilzt bei Rotglut zu einer schmutzig rötlich-braunen Fl. L. in k. HCl bis auf ein gelblichweißes Skelett, das beim Sieden sich langsam, aber beinahe vollständig löst. (Gefunden 39.44% CuO, 42.95 Sb_2O_3 + Sb_2O_5, 16.56 H_2O; berechnet 39.46 CuO, 43.54 Sb_2O_3, 17.00 H_2O.) Schrauf (*Z. Kryst.* 4, (1880) 28).

β) CuO,Sb_2O_3. — 1. Man setzt verd. wss. Lsg. von $CuSO_4$ zu überschüssiger alkal. Lsg. von Sb_2O_3 und läßt die blaue Lsg. kurze Zeit stehen. — 2. Man setzt 2 T. $CuSO_4,5H_2O$ in verd. wss. Lsg. zu der Lsg. von 15 T. Kaliumantimonyltartrat in 300 T. 8 %ig. KOH. — Hellgrünes Kristallmehl. Verliert durch mäßiges Erhitzen bei Luftzutritt etwas Sb_2O_3 und entzündet sich dann unter Hinterlassung eines Gemenges von Sb_2O_3 und CuO; wird die Luft ausgeschlossen, so enthält der Rückstand Cu. L. in HCl, Weinsäure, Citronensäure. Harding (*Z. anorg. Chem.* 20, (1899) 237).

	Berechnet.	Harding. Gefunden.	
Cu	17.39	17.23	17.01
Sb	65.72	65.88	65.98

Hiermit ist wohl identisch [P.] das blaß grasgrüne „*Antimonoxyd-Kupferoxyd*" von Berzelius (*Lehrb.* 3. Aufl. 4, (1835) 581) das beim Erhitzen pistaziengrün und dann unter Erglimmen weiß wird und unl. in W. ist.

B. *Kupferantimonate.* a) *Cuproantimonat.* $3Cu_2O,Sb_2O_5$. — Der *Kupferglimmer* der Hüttenleute ist wohl diese Verb., wie aus den Arbeiten von Hampe über Nickelkupferglimmer und aus den unten berechneten Zahlen hervorgeht. P. Früher als $3Cu_2O,Sb_2O_3$ oder (vgl. Jörgensen in der vorigen Auflage ds. Handb.) als $3CuO,Sb_2O_3$ betrachtet. — Durch Erhitzen von CuO mit überschüssigem Sb_2O_3 (vgl. S. 1228) in CO_2 auf den Schmp. des Cu. — Dunkelrote M. von muschligem Bruch mit wenigen grünen quadratischen Kristallen. HNO_3 zieht Cu aus, HCl löst langsam. Durch starkes Erhitzen in CO_2 langsam zersetzt. Hampe (*Z. B. H. Sal.* 22, (1874) 106). — *Kupferglimmer* findet sich in dem aus antimonhaltigen Erzen dargestellten Garkupfer und erteilt ihm mehr Kalt- als Rotbruch (vgl. a. S. 739). Bleibt beim Auflösen eines solchen Cu in k. oder schwach w. HNO_3 in regelmäßig sechsseitigen, goldgelben, durchscheinenden, höchst feinen Blättchen zurück. Diese werden bei jedesmaligem Erhitzen braun und undurchsichtig. Sie schmelzen im Gebläse zu einem schwarzbraunen Glase, bilden mit Borax unter schwachem Aufschäumen ein gelbbraunes Glas, das durch Salpeter grünblau wird. Von den Säuren löst konz. HCl am vollständigsten. Hausmann u. Stromeyer (*Schw.* 19, (1817) 241). Auch von Sandberger (*Jahrb. nassau. Ges. f. Naturk.* 1851, 131; *J. B.* 1851, 751) beobachtet. Vgl. Nickelkupferglimmer unter Cu, Ni und Sb. Nicht zu verwechseln mit dem Mineral Kupferglimmer.

	Berechnet von Peters.		Stromeyer.
$3Cu_2O$	429.6	57.28	57.68
Sb_2O_5	320.4	42.72	42.32
$3Cu_2O,Sb_2O_5$	750.0	100.00	100.00

Stromeyer fand direkt 50.50 % Cu_2O, 37.05 Sb_2O_3, außerdem 4.05 PbO, 0.16 Ag_2O, 0.07 Fe_2O_3, 1.58 SiO_2 + As_2O_3, zusammen 93.41. Die obigen Zahlen ergeben sich nach Abzug der Verunreinigungen. — Jörgensen meinte infolge des großen Verlustes bei der Analyse statt 50.50 Cu_2O, 56.15 CuO, Summe 99.06 setzen zu können, so daß sich nach Abzug der unwesentlichen Bestandteile 60.25 % Cu, 39,75 Sb_2O_3 ergaben (ber. für $3CuO,Sb_2O_3$: 60.73, 39.27).

b) *Cupriantimonate.* α) $4.86CuO,2Sb_2O_5,7.06H_2O$. — Man erhitzt die grüne Lsg. von 0.399 K_2O, 0.569 CuO, Sb_2O_5 auf 80°, wäscht den voluminösen Nd. durch 35 maliges Dekantieren und trocknet bei 100°. Delacroix (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 290).

β) $3CuO,2Sb_2O_5,13H_2O$. — Der aus $CuSO_4$ und dem Kaliumsalz entstehende blaßgrüne Nd. (vgl. γ)) wird fortgesetzt durch Dekantieren mit W. gewaschen. Bei kürzerem Waschen ist er weniger basisch. Hat bei 100° die Zus. $2OH,Cu(H_2SbO_4),Cu(H_2SbO_4)_2H_2O$; oberhalb 250° $2OH,Cu(H_2SbO_4),Cu(SbO_3)_2$;

bei 300° 2OH,$CuSbO_3$,$Cu(SbO_3)_2$. BEILSTEIN u. VON BLÄSE (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] 1 bzw. **33**, 97; *C.-B.* 1889, I, 805).

γ) $Cu(SbO_3)_2,xH_2O$. — Durch Fällen von $CuSO_4$ mit $KSbO_3$ [oder $K_2H_2Sb_2O_7$?] erhält man ein blaßgrünes Kristallmehl, das beim Trocknen blaugrün, bei schwächerem Erhitzen unter Verlust von 19.5 % H_2O grünschwarz und beim Glühen unter Erglimmen grünweiß wird, worauf es weder von Säuren, noch von Alkalien auf nassem Wege angreifbar ist. Auf der Kohle erhitzt, reduziert es sich leicht unter schwacher Verpuffung zu blaßrotem Cupriantimonid. Unl. in Wasser. BERZELIUS (*Schw.* 6, (1812) 157).

Mit 5 Mol. H_2O. — 1. Man fällt wss. $CuSO_4$ durch die äquivalente Menge $KSbO_3$. ALLEN (*Chem. N.* **42**, (1880) 194). — 2. Man versetzt die sd. Lsg. von 3 g $Na_2H_2Sb_2O_7,6H_2O$ mit einer Lsg. von 2 g $CuSO_4,5H_2O$ oder 1½ g $CuCl_2,2H_2O$, saugt ab, wäscht mit k. W., trocknet an der Luft, pulvert fein und trocknet nochmals. EBEL (*Ueber einige Salze der Antimonsäure, Dissert., Berlin* 1890, 21). — 3. Man fällt in wss. Lsg. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ durch Sb_2O_5, wäscht mit k. W. und trocknet den grünlichblauen Nd. an der Luft. Andere Cuprisalze geben Verunreinigung des Nd. mit Antimonsäure. SENDERENS (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 55). — 4. Kocht man zur Darst. von $KSbO_3$ Sb_2S_5 mit wss. KOH, entfernt S völlig durch $Cu(OH)_2$ und filtriert, so scheidet sich im Filtrat nach einigem Stehen $Cu(SbO_3)_2$ ab. VON KNORRE u. OLSCHEWSKY (*Ber.* **20**, (1887) 3046). — Hellgrün, EBEL, hellbläulichgrün, ALLEN, hellblau, SENDERENS. Verliert über konz. H_2SO_4 3 Mol. H_2O, den Rest bei 300°, wird bei Rotglut unter beginnender Zers. braungelb. SENDERENS. Enthält bei 100° 4 Mol. H_2O. Verliert bei 260° 3 Mol., wird bei 360° nahezu wasserfrei unter Gelblichgrünfärbung, völlig erst bei schwacher Rotglut; erglüht bei sehr starkem Glühen über dem Gebläse mit großem Glanze ohne Veränderung des Gewichts und wird danach blaßgrünlichgrau. Die von BERZELIUS (s. oben) beobachtete Schwarzfärbung ist wohl auf eine Beimengung von $Cu(OH)_2$ zurückzuführen. ALLEN. Enthält bei 100° 7.10 % H_2O, bei 125° 5.45 %, bei 150° bis 200° 4.13 %, bei 300° 1.99 % (ber. entsprechend für $4Cu(SbO_3)_2,7H_2O$: 7.32 % H_2O, für $4Cu(SbO_3)_2,5H_2O$: 5.34 %, für $Cu(SbO_3)_2,H_2O$: 4.32 %, für $9Cu(SbO_3)_2,4H_2O$: 1.96 %); wird beim Erhitzen dunkelgrün unter Zers., nach dem Glühen zuweilen fast schwarz. EBEL. — Schmelzen mit Na_2CO_3 und S und Auswaschen entfernt das Sb nur unvollständig. HNO_3 zers. bei mehrmaligem Abdampfen unvollständig. L. in HCl mit gelber Farbe, nach dem Glühen nur teilweise; aus der Lsg. in HCl wird As_2O_5 durch HNO_3 zum größten Teil ausgeschieden. EBEL.

		EBEL.	
CuO	16.16	15.65	15.76
Sb_2O_5	65.44	66.51	66.45
H_2O	18.40	17.84	17.79
$Cu(SbO_3)_2,5H_2O$	100.00	100.00	100.00

		SENDERENS.
Cu	12.88	12.75
Sb	49.08	48.82
O	19.73	19.83
H_2O	18.41	18.60
	100.10	100.00

δ) *Cupritriantimonate.* *δ*¹) $2CuO,3Sb_2O_5,10H_2O$. — Aus $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $Sb_2O_5,3H_2O$. — Grüner Nd. Bei Dunkelrotglut fast schwarz, bei höherer Temp. zers. unter vorübergehendem Erglühen und Entw. weißer Dämpfe von Sb. Unl. in W., wl. in NH_3, l. in Triantimonsäure. DELACROIX (*Bull. soc. chim.* [3] **21**, (1899) 1054).

		DELACROIX.
CuO	12.25	12.22
Sb_2O_5	73.89	73.61
H_2O	13.86	14.17
$2CuO,3Sb_2O_5,10H_2O$	100.00	100.00

H_2O ist wohl aus der Differenz berechnet. P.

δ²) $CuO,6Sb_2O_5,16H_2O$. — Man fällt $Sb_2O_5,3H_2O$ mit genau der erforderlichen Menge $Cu(C_2H_3O_2)_2$. — Verd. KOH gibt eine stark opaleszierende Lösung. Delacroix.

		Delacroix.
CuO	3.48	3.11
Sb_2O_5	83.92	84.10
H_2O	12.59	12.79
$CuO,6Sb_2O_5,16H_2O$	99.99	100.00

H_2O ist wohl aus der Differenz berechnet. P.

ε) *Cupritetraantimonat.* $CuO,2Sb_2O_5,9H_2O$. — Aus $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $Sb_2O_5,4H_2O$. — Grüner Nd. Unl. in W., l. in $Sb_2O_5,4H_2O$. Verd. KOH setzt in mehreren Tagen zu $KSbO_3$ um. Delacroix.

		Delacroix.
CuO	9.03	9.12
Sb_2O_5	72.60	72.48
H_2O	18.37	18.40
$CuO,2Sb_2O_5,9H_2O$	100.00	100.00

H_2O wohl aus der Differenz berechnet. P.

III. Kupfer, Antimon und Stickstoff. A. *Cupriantimonat-Ammoniake.* a) $2CuO,Sb_2O_5,4NH_3,4H_2O$. *Cupripyroantimonat-Ammoniak.* — Kaliumantimonat [welches? P.] fällt aus wss. $CuSO_4$ einen grünblauen Nd., der durch wss. NH_3, ohne sich zu lösen, in ein hellblaues sandiges in W. unl. Pulver verwandelt wird, das mit NH_3-haltigem W. zu waschen und neben H_2SO_4 zu trocknen ist. Gibt beim Erhitzen 11.34% H_2O und 26.8% Gesamtverlust. Die Formel verlangt 11.6% H_2O und 25.2% Gesamtverlust, wenn der Rückstand aus CuO und Sb_2O_4, 27.7%, wenn er aus CuO und Sb_2O_3 besteht. Schiff (*Ann.* **123**, (1862) 39).

b) $Cu(SbO_3)_2,3NH_3,9H_2O$. *Cuprimetaantimonat-Ammoniak.* — 1. Man läßt die Lsg. von $CuO,2Sb_2O_5,9H_2O$ in NH_3 kristallisieren und trocknet an der Luft. Aehnlich verhält sich $2CuO,3Sb_2O_5$, das sich teilweise in NH_3 löst. Delacroix (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 289; vgl. a. [3] **21**, (1899) 1054). — 2. Aus der Lsg. von frisch durch gummiartiges Kaliumantimonat gefälltem $Cu(SbO_3)_2$ in verd. NH_3 in Kristallen. Abgesaugtes $Cu(SbO_3)_2$ gibt aus der Lsg. in konz. NH_3 eine dunkelblaue viskose M., die bald fest wird. Delacroix. — 3. Beim Stehen von $Cu(SbCl_6)_2,5NH_3$ (S. 1252) in der Mutterlauge. Weinland u. H. Schmid (*Z. anorg. Chem.* **44**, (1905) 55). — Tiefdunkelblaue luftbeständige kurze gerade abgeschnittene Säulchen, mitunter sechsseitige Tafeln. Weinland u. H. Schmid. Hexagonale Prismen. Delacroix.

	Berechnet.	Weinland u. Schmid. Gefunden.
Cu	10.37	10.65
Sb	39.20	39.77
NH_3	8.35	8.54

B. *Ammoniumantimonat-Cupriammoniumhydroxyd.* $2(NH_4SbO_3,2H_2O),Cu(ONH_4)OH$. — Aus dem Gemische der Lsg. von $CuO,4NH_3$ und von NH_4SbO_3 scheiden sich nach einiger Zeit kleine dunkelblaue Kristalle ab. Raschig (*Ber.* 18, (1885) 2745).

	Berechnet.	Raschig. Gefunden.	
N	7.52	7.50	7.57
Sb	42.97	42.15	42.85
Cu	11.37	11.35	11.23

IV. Kupfer, Antimon und Schwefel. — Verfährt man auf die bei Cu,As und S (S. 1234) beschriebene Art, so bedeckt sich das Cu mit schwarzbraunen Flocken, die Cu, Sb und S enthalten. Heumann. — Ein auch andere Elemente enthaltendes Mineral ist der *Stylotyp* (siehe IX, A, b)). Ein damit vielleicht identisches aus Texas hatte 34.47% Sb,

23.20 Cu, 26.88 S, neben 7.14 Zn, 1.38 Fe, 1.19 Pb und 5.86 Rückstand; D. 4.89. Mallet (*Chem. N.* 46, (1882) 215). — Der *Famatinit* enthält wohl immer As, das *Fahlerz* häufig, letzteres auch Fe, Zn und andere Metalle. Siehe S. 1253, 1254.

A. *Kupfersulfantimonite.* a) *Cuprosulfantimonite.* α) *Allgemeines.* — Ueber die natürlichen Verbb. vgl. a. weiter unten (S. 1253) bei Fahlerz. — Cu_2S erniedrigt den Schmp. von Sb_2S_3 allmählich von 555° auf 498°, bis $Sb_2S_3 : Cu_2S = 4$ wird, und erhöht ihn dann wieder. Die Schmelze von 1 Mol. Sb_2S_3 und 2 Mol. $2Cu_2S$ hat zwei Schmpp. Sie und eine mehr Cu_2S enthaltende erstarrt, wenn Ueberschmelzung vermieden wird, bei 570°, entsprechend $2Cu_2S,3Sb_2S_3$. Pélabon (*Compt. rend.* **140**, 1389; *C.-B.* **1905**, II, 98).

β) $6Cu_2S,Sb_2S_3$. — Siehe bei $3CuS,Sb_2S_5$ (S. 1252).

γ) $3Cu_2S,Sb_2S_3$. *Bzw.* Cu_3SbS_3. — 1. 3 Mol. CuCl (a) oder CuS (b) werden mit 1 Mol. Sb_2S_3 geschmolzen. Sommerlad (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 430). — 2. Man zers. KCu_2SbS_3 durch Wasser. Pouget (*Ann. Chim. Phys.* [7] 18, (1899) 556; *Compt. rend.* 129, (1899) 104). — Mattschwarze dichte M.; D. 5.182 (a), 5.113 (b). Sommerlad.

		Sommerlad. (1, a).
Cu	46.79	47.28
Sb	29.56	29.28
S	23.65	23.36
Cu_3SbS_3	100.00	99.92

	Berechnet.	Pouget. Gefunden.
Sb	29.63	29.10
S	23.70	23.44

δ) $3Cu_2S,2Sb_2S_3$. — Man erhitzt $3CuS,Sb_2S_5$ in der Retorte. Rammelsberg (*Pogg.* 52, (1841) 226).

ε) Cu_2S,Sb_2S_3. *Bzw.* $CuSbS_2$. — Natürlich als *Kupferantimonglanz* (*Chalkostibit, Wolfsbergit*). — 1. Man erhitzt 3 Mol. CuCl und 2 Mol. Sb_2S_3 in einer Retorte mit freier Flamme. Die Einw. beginnt schwach bei 130°, bis 300° geht wenig $SbCl_3$ über. Sommerlad. — 2. Man schmilzt Cu_2S mit Sb_2S_3 im molekularen Verhältnis. Sommerlad. — Stahlgraue kristallinische M. mit blättrigen stärker glänzenden Teilen. Oberflächlich teilweise kupferroter Glanz. Leicht zu schwarzem Pulver zerreibbar. D. 4.885 (1), 4.979 (2). — Der *Kupferantimonglanz* kristallisiert rhombisch; a : b : c = ? : 1 : 0.6065. Rose. Parallel der a-Achse gestreckte Prismen von b{010}, d{021}, h{041}, c{001}. (001) : (021) = *50°30′; (001) : (041) = 67°36′. Spaltbar vollkommen nach c, weniger vollkommen nach {100}. Auch derb und eingesprengt in feinkörnigen Aggregaten. D. 4.7 bis 5.0. Härte 3 bis 4. Blei- bis eisengrau, zuweilen bunt angelaufen, metallglänzend. Das gute Funkenspektrum zeigt besonders deutlich die Sb-Linien. De Gramont (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 321). — Schmilzt beim Erhitzen im Glasrohre leicht zusammen. L. in einem Gemenge von HNO_3 und Weinsäure unter Abscheidung von S. NH_3 wirkt nicht. KOH und Schwefelalkalien lösen in der Hitze Sb_2S_3. Sommerlad.

		Sommerlad. Nach (1)		(2)	Th. Richter. Natürlich.
Cu	25.60	25.57	25.78	25.07	25.36
Sb	48.52	48.28	47.94	49.01	48.30
S	25.88	25.44		25.13	25.29
Cu_2S,Sb_2S_3	100.00	99.29		99.21	98.95

Th. Richter (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 16, (1857) 220) fand außerdem 1.23 % Fe; H. Rose (*Pogg.* 35, (1835) 357) kleine Mengen Fe und Pb. Vgl. a. die Analysen des Kupferantimonglanzes von Cumenge (*Bull. soc. franç. minér.* 2, (1879) 202); Frenzel (*Z. Kryst.* 28, (1897) 602).

ζ) $Cu_2S,2Sb_2S_3$. — Natürlich als *Guejarit* in Andalusien. — Man schm. 6 Mol. CuCl und 7 Mol. Sb_2S_3 in einer Retorte mit freier Flamme. Schwache Einw. beginnt bei 180°; bis 300° geht die Hälfte des $SbCl_3$ über. Sommerlad. — Stahlgraue glänzende M., an einzelnen Stellen mit eigenartigem blättrigen Gefüge. Strich und Pulver schwarz. D. 4.814. Chemisches Verhalten wie ε). Sommerlad. — Natürliches nach Groth (*Tabellarische Uebersicht* (4. Aufl. **1898**, 33)

identisch mit Wolfsbergit. Enthält etwas (0.5 %) Fe und eine Spur Pb. Rhombische Kristalle. D. 5.03. CUMENGE u. FRIEDEL (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 20, 73; *Z. Kryst.* 4, 423; *J. B.* 1880, 1409).

	Berechnet von SOMMERLAD.	SOMMERLAD.		CUMENGE u. FRIEDEL.
Cu	15.24	14.92	14.86	15.5
Sb	57.79	58.02	57.67	58.5
S	26.97	26.38		25.0
$Cu_2S,2Sb_2S_3$	100.00	99.32		99.0

b) *Cuprisulfantimonit.* $3CuS,Sb_2S_3$. *Bzw.* $Cu_3(SbS_3)_2$. — Man setzt zu verd. Lsg. von K_3SbS_3 genügend Cuprisalz. Konz. Lsg. gibt das Kaliumdoppelsalz (s. C., S. 1253). Bei wenig Cuprisalz wird der Nd. allmählich zu Cuprosalz reduziert, so daß Gemenge entstehen. — Schwarzer Nd. (Gef. 31.80 % Cu; ber. 30.43). POUGET.

B. *Cuprisulfantimonat.* $3CuS,Sb_2S_5$. *Bzw.* $Cu_3(SbS_4)_2$. — Man fügt zu der Lsg. von $Na_3SbS_4,9H_2O$ eine unzureichende Menge $CuSO_4$. Der Nd. entwickelt beim Erhitzen in der Retorte S und hinterläßt 80.98 % geschmolzenen Rückstand, wohl $3Cu_2S,2Sb_2S_3$. RAMMELSBERG. — Wendet man bei der Fällung überschüssiges $CuSO_4$ an, so erhält man in der Kälte einen Nd. von unbestimmten Verhältnissen, der aber beim Kochen des Gemisches völlig zu grünschwarzem $8CuS,Sb_2O_5$ wird. Dieser Körper gibt Sb_2O_5 an KOH ab, während CuS hinterbleibt. Er schm. in der Retorte bei schwacher Glühhitze völlig und liefert unter Entw. von SO_2 und Verflüchtigung von Sb_2O_3 eine schwarzgraue metallische M., die $6Cu_2S,Sb_2S_3$ zu sein scheint. RAMMELSBERG. Die Zers. ist wohl: $3(8CuS,Sb_2O_5) = 2(6Cu_2S,Sb_2S_3) + Sb_2O_3 + 6SO_2$. GMELIN.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		RAMMELSBERG.
3Cu	190.5	27.60	25.50
2Sb	244	35.32	35.04
8S	256	37.08	36.80
$Cu_3(SbS_4)_2$	690.5	100.00	97.34

V. Kupfer, Antimon und Chlor. *Cuprimetachlorantimonat-Ammoniak.* $Cu(SbCl_6)_2,5NH_3$. — Man fügt zur frisch bereiteten wss. Lsg. von $HSbCl_6$ einen großen Ueberschuß von Cuprisalz-Lsg., die mit nicht zu stark überschüssigem NH_3 versetzt ist, trennt schnell von der Mutterlauge, streicht auf Thon und trocknet über H_2SO_4. — Himmelblaue kleine glänzende Prismen, u. Mk. schief abgeschnitten. Wird in einigen Tagen grün bis braungrün, durch NH_3 wieder blau. Geht in der Mutterlauge in $Cu(Sb_3O_7)_2$, $3NH_3,9H_2O$ (S. 1250) über. WEINLAND u. H. SCHMID.

		WEINLAND u. SCHMID.	
Cu	7.81	7.67	8.15
Sb	29.51	29.48	29.69
Cl	52.22	51.39	51.61
NH_3	10.46	10.36	
$Cu(SbCl_6)_2,5NH_3$	100.00	98.90	

VI. Kupfer, Antimon und Kohlenstoff. — A. Der *Rivotit*, ein mit Malachit verunreinigtes amorphes gelbgrünes bis dunkelgraugrünes Mineral hat 39.50 % CuO, 42.00 Sb_2O_5, 21.00 CO_2. D. 3.55 bis 3.62. DUCLOUX (*Compt. rend.* 78, (1874) 1471). [Der gefundene Gehalt von 1.18 % Ag_2O ist wohl für die Zus. nicht wesentlich. Sollte der Gehalt an CO_2 auf Beimengung des Malachits zu setzen sein? P.]

B. *Cuprimetachlorantimonat-Pyridin.* $Cu(SbCl_6)_2,5C_5H_5N$. — Man fügt zur Lsg. von $HSbCl_6$ in 80 %ig. A. konz. wss. Lsg. von Cuprisalz, die mit überschüssigem Pyridin und A. versetzt ist und verfährt sonst wie bei V. (s. vorher). In wss. Lsg. entsteht auch das Pyridinsalz von $HSbCl_6$. — Ultramarinblaues kristallinisches Pulver, u. Mk. dicke kurz zugespitzte Prismen. Viel beständiger als Verb. V. Unl. in W., wl. in A. unter rascher Zers., l. in wss. NH_3 und Pyridin. WEINLAND u. H. SCHMID.

	Berechnet.	Weinland u. Schmid. Gefunden.
Cu	5.65	5.97
Sb	21.37	21.40
Cl	37.82	37.63
N	6.24	6.41

VII. Kupfer, Antimon und Kalium. A. *Kupferantimonkalium.* — Man röstet 4 T. Weinstein, bis 2 T. übrig sind, und schmilzt diese mit 2 T. Antimonpulver, 2 T. Kupferfeile und 1 T. Kohlenstaub zwei Stunden. — Die Legierung ist violett von sehr blättrigem Bruche, gibt wenig unter dem Hammer nach und verdampft wenig. Kleine Stücke bewegen sich auf Hg, das mit wenig W. bedeckt ist. Serullas (*Ann. Chim. Phys.* 21, (1822) 199).

B. 0.399 K_2O, 0.569 CuO, Sb_2O_5. — Wenn man $CuO(Sb_2O_5)_2$ zweimal mehrere Tage lang mit KOH digeriert, so löst es sich in W. grün und gibt beim Erkalten grüne Flittern. Delacroix (*Bull. soc. chim.* [3] 25, (1901) 290).

C. *Kaliumcuprosulfantimonite.* KCu_2SbS_3. *α*) *Wasserfrei.* — Man setzt zu konz. Lsg. von K_3SbS_3 etwas Cuprisalz, wäscht den reichlichen schwarzen, allmählich gelb und kristallinisch werdenden Nd., saugt ab und trocknet in H. — W. zers. leicht zu Cu_3SbS_3. Pouget.

			Pouget.	
K	10.23	11.30	12.10	10.13
Cu	33.07	35.13	34.81	34.61
Sb	31.49	30.31	30.15	31.10
S	25.19	24.56	23.49	24.38
KCu_2SbS_3	99.98	101.30	100.55	100.22

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man trocknet den wie unter *α*) erhaltenen Nd. unter 100°. Pouget.

	Berechnet.	Pouget. Gefunden.
K	8.96	9.25
Cu	28.96	28.48
Sb	27.58	27.21
S	22.07	21.32

VIII. Kupfer, Antimon und Wolfram. A. *Cupriantimonwolframat.* — Eine Lsg. von $6K_2O,12WO_3,4Sb_2O_5,25H_2O$ gibt mit $CuSO_4$ einen weißen kristallinischen Niederschlag. Gibbs (*Proc. Am. Acad.* 21, (1885/86) 105).

B. *Aluminiumcupriantimonwolframat.* — Die Lsg. von $6(NH_4)_2O,2Al_2O_3,18WO_3,3Sb_2O_5,17H_2O$ gibt mit wss. $CuSO_4$ einen marineblauen Nd. Lloyd C. Daniels (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1856).

IX. Kupfer, Antimon und Arsen. A. *Arsenantimonkupfer.* a) *Stibiodomeykit.* — As im Domeykit (siehe S. 1224) kann durch Sb in wechselnder Menge isomorph vertreten werden. G. A. Koenig (*Z. Kryst.* **38**, 529; *C.-B.* **1904**, I, 966).

b) *Stylotyp* bildet schwarze größtenteils derbe metallisch glänzende Massen. Monoklin. D. 4.77 bis 5.18. Ist $Cu(Sb,As)_3$, in dem ein Teil des Cu durch Zn, Fe, Ag vertreten ist. Stevanović (*Z. Kryst.* **37**, 235; *C.-B.* **1903**, I, 1371).

B. *Cuprosulfarsenantimonat.* a) $(3Cu_2S,As_2S_5),4(3Cu_2S,Sb_2S_5)$. — *Famatinit* tritt in Argentinien in sehr kleinen flächenreichen Kristallen, gewöhnlich derb und eingesprengt auf. Farbe eine Mischung von Kupferrot und Grau. Wird an der Luft dunkler. Undurchsichtig. Metallglänzend. Härte 3 bis 4. D. 4.39 bis 4.59. — Das gute Funkenspektrum zeigt besonders deutlich die Linien des S, neben den andern die von As, Fe, Zn. De Gramont (*Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 319). — Analysen von Siewert bei Stelzner (*Miner. Mitth.* **1873**, 240; *J. B.* **1874**, 1240). Ein Famatinit aus Peru hatte korr. 47.93 % Cu, 12.74 Sb, 8.88 As, 30.45 S. Frenzel (*N. Jahrb. Miner.* 1875, 679; *J. B.* 1875, 1203).

b) *Fahlerze.* — Durch Einw. von H_2S bei hoher Temp. auf die flüchtigen Chloride von Fe, Cu, Zn, Sb und As stellte Durocher (*Compt. rend.* **32**, 825; *J. B.* **1851**, 17) die verschiedenen Varietäten Tetraëdrit dar, den Sb-haltigen in Tetraedern. — Als Hüttenprodukt beobachtete ihn Cotta (*Jahrb. Miner.* **1850**, 432; *J. B.* **1850**, 778). — Eine Neubildung aus römischen Bronzemünzen in

Bourbonne-les-Bains trat in tetraedrischen Kristallen oder in kristallinischen Krusten auf mit 43.20 % Cu, 26.40 Sb, 23.44 S, 4 Fe, Spuren As, Sn, Ni; D. 5.137. DAUBRÉE (*Compt. rend.* **80**, 462; *J. B.* **1875**, 1199). — Kubisch; hexakis-tetraedrisch. Das Arsenfahlerz (Tennantit) zeigt vorwiegend tetraedrisch, die Antimonverbindung auch rhombendodekaedrisch ausgebildete Kristalle. Die gewöhnlichsten Formen sind: {111} meist glänzend, {$\bar{1}$11} matt; {211}, {2$\bar{1}$1}, {331}, {130}, {100}, {101}. Häufig sind Durchwachsungszwillinge nach {111}. Sehr unvollkommen nach {111{ spaltbar. H. 3 bis 4. D. 4.36 bis 5.36. Stahlgraue bis eisenschwarze Farbe; oft bunt angelaufen; in sehr dünnen Splittern kirsch- bis karminrot durchscheinend. Häufig derb auf Gängen im kristallinischen Schiefer. Siehe auch SADEBECK (*Z. d. geol. Ges.* **24**, (1872) 173, 427); ZIMÁNYI (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 78); COLOMBA (*Atti dei Linc.* [5] **15**, (1906) II, 636). — Spez. Wärme 0.0987. SELLA (*Z. Kryst.* 22, (1894) 180). Linearer Ausdehnungskoeffizient für 40° 0.0_409, Zuwachs für 1° 0.0_602. FIZEAU (*Liebisch's Physik. Kryst.* **1891**, 92). Bei Erwärmung fließt ein elektrischer Strom von der Tetraederecke zur Tetraederfläche. FRIEDEL (*Ann. Chim. Phys.* [4] **17**, (1869) 93). Im Funkenspektrum auf einem Hintergrunde feiner Linien von Fe und S lebhaft die des Cu und Sb, deutlich die des Zn, unter Umständen die des As und Ag. DE GRAMONT (*Bull. soc. franc. minér.* **18**, (1895) 309, 332, 336). — Ueber das Rösten von Fahlerzen vgl. PLATTNER (*Die metallurg. Röstproz., Freiberg* **1856**, 91); DE FLORIN (*Erz-Bergbau* **3**, (1907) 99); JANDA (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **53**, (1905) 235). Von Cl, etwas schwieriger von Br, im CO_2-Strom aufgeschlossen. E. SCHÄFER (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 145). L. in S_2Cl_2. E. F. SMITH (*Z. Kryst.* 32, (1900) 608). L. in sd. KOH-haltiger KCN-Lsg., Ag-Fahlerz am langsamsten. Alkal. Lsg. von Br verändert langsam, oxydiert nach Kochen mit KOH. LEMBERG (*Z. d. geol. Ges.* **46**, (1894) 798; 52, (1900) 490). Starke HNO_3 oxydiert energisch bei Durchgang des elektrischen Stromes. GASPARINI (*Gazz. chim. ital.* **37**, (1907) II, 426; *C.-B.* **1908**, I, 554).

Zusammensetzung. Sehr wechselnd. H. ROSE (*Pogg.* **15**, (1829) 582, 584) gibt die allgemeine Formel $4RS,(Sb,As)_2S_3$; RAMMELSBERG (*Mineralchem.* **1895**, 46) $4RS,Sb_2S_3$ und $3RS,Sb_2S_3$; PETERSEN (*Jahrb. Miner.* **1870**, 458) $3RS,Q_2S_3$. Diese nehmen auch PRIOR u. SPENCER (*Miner. Soc. London* 12, (1899) 193) an und geben für die Beimischung zweiwertiger Metalle $x(6RS,R_2S_3)$, worin x meist $^1/_5$, nicht über $^1/_2$. Vgl. a. KENNGOTT (*Züricher Vierteljahrsschr.* **15**, (1870) 86; *Jahrb. Miner.* **1871**, 179). Je nachdem As oder Sb vorwaltet und je nach dem Gehalt an Zn, Fe, Hg und Ag kann man unterscheiden [der Uebersichtlichkeit halber sind alle Fahlerze hier im Zusammenhang behandelt]:

α) As vorwaltend. — Tennantit, Arsenfahlerz. — Annähernd reines Cuprosulfarsenit. HIDEGH (*Miner. Mitth.* [2] **2**, (1880) 355); s. S. 1256. Außerdem nicht allzusehr verunreinigt: mit 39 % Cu, 4Fe, 4Sb, 25As, BERTHIER (*Ann. Min.* [2] **11**, (1825) 121); mit 47Cu, 3Fe, 1Zn, 1Bi, 21As, PETERSEN (*N. Jahrb. Miner.* **1881**, I, 262); mit 52Cu, 17As, WEBSKY (*Z. d. geol. Ges.* 23, (1871) 489); mit 38Cu, 30As, 1Ag, 3Pb, VON WALTERSHAUSEN u. UHRLAUB (*Pogg.* **94**, (1855) 120); mit 46Cu, 19As, 1.9 Ag, STOCKAR-ESCHER (*Kenngott, Uebers. miner. Forsch.* **1856/57**, 175); ganz ähnlich PRIOR (*Miner. Soc. London* 12, (1899) 191); mit 49Cu, 19As, 4Fe, KUDERNATSCH (*Pogg.* **38**, (1836) 397); ganz ähnlich WACKERNAGEL (*Rammelsberg, Mineralchem.* **1860**, 88); mit 52Cu, 19As, 2Fe, RAMMELSBERG (ebenda); mit 53Cu, 18As, 3Fe, BAUMERT (*Niederrh. Ges. Bonn* **15**, (1858) LXXIII). Vgl. a. PHILLIPS (*J. Chem. Soc.* **7**, (1855) 95, 100); FEARNLEY (*Pogg.* **65**, (1845) 298).

β) Sb vorwaltend. — Antimon- oder Kupferfahlerz; Tetraëdrit. — Fast reines Cuprosulfantimonit. PRIOR (*Miner. Soc. London* 12, (1899) 197); s. S. 1256. Außerdem mehr oder weniger verunreinigt: mit 36 % Cu, 25Sb, 3As, 4Fe, 5Zn, MUTSCHLER (*N. Jahrb. Miner.* **1877**, 275); mit 42Cu, 28Sb, 3Zn, 1Bi, PRIOR (*Miner. Soc. London* 12, (1899) 200); mit 40Cu, 19Sb, 5As, 3Fe, 3Zn, 2 Ni + Co, RAMMELSBERG (*Mineralchem.* **1875**, 107); mit 39Cu, 26Sb, 2As, 3Fe, 4Zn, 1Ag, ALDENDORF (ebenda); mit 38Cu, 29Sb, 2Fe, 3Zn, 0.7Ag, KERL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 12, (1853) 20); mit 39Cu, 32Sb, 2As, 1.2Ag, JORDAN (*J. prakt. Chem.* **9**, (1837) 92); mit 39Cu, 29Sb, 5Fe, 4Zn, AMELUNG (*Rammelsberg, Mineralchem. 2. Suppl.* **1845**, 51); mit 40Cu, 23Sb, 5As, 5Fe, 1Zn, HIDEGH (*Miner. Mitth.* [2] 2, (1880) 356); mit 43Cu, 26Sb, 4Fe, DAUBRÉE (*Compt. rend.* **80**, (1875) 461); mit 44Cu, 24Sb, 2Fe, 4Zn, 1.3Ag, REUTER (*Rammelsberg, Mineralchem.* **1875**, 105); mit 37Cu, 26Sb, 1.51 Ag usw., LOCZKA (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 84); mit 35Cu, 13Sb, 5Fe, 3Zn, 9Unl., TENNE u. CALDERÓN (*Miner. J. B.* **1902**, 80).

γ) Mit As und Sb. — As : Sb im annähernd molekularen Verhältnis, MUTSCHLER (*Ann.* **185**, (1877) 205); s. S. 1256. As : Sb = 17 : 6, ORESI (*Raimondi, Miner. Pérou* **1878**, 116); = 20 : 11 und 19 : 18, VON BIBRA (*J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 204); = 12 : 11, HIDEGH (*Miner. Mitth.* [2] 2, (1880) 355); = 10 : 12, H. ROSE (*Pogg.* **15**, (1829) 577); = 10 : 15, HILGER (*Pogg.* **124**, (1865) 500); = 12 : 16, FELLENBERG (*Naturf. Ges. Bern* **1864**, 178); = 9 : 15, EBELMEN (*Ann. Min.* [4] **11**, (1847) 47); = 8 : 15, BECKE (*Miner. Mitth.* **1877**, 274); = 7 : 17, PELTZER (*Ann.* **126**, (1863) 340), UNGEMACH (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, 194; *C.-B.* **1906**, II, 1214); = 7 : 20, ders., ferner UNTCHJ (*Mitth. naturw. Ver. Steiermark* **1872**, 60; *N. Jahrb. Miner.* **1872**, 874).

δ) Fe über 5 %. — Im *Arsenfahlerz:* 6 % bis 7 % Fe, G. VOM RATH (*Niederrh. Ges. Bonn* 15, (1858) LXXIII), FEARNLEY bei SCHEERER (*Pogg.* **65**, (1845) 298), SCHWAGER u.

von Gümbel (*Geognost. Jahresh.* **7**, 57; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, I, 8); 9% bis 10% Fe, Phillips (*J. Chem. Soc.* **7**, (1819) 95); 15% Fe, Hemming (*Phil. Mag.* [2] **10**, (1831) 157); 22% bis 28% Fe, Klaproth (*Beitr.* **4**, (1807) 47, 49, 52). — Im *Antimonfahlerz:* 6% u. 7% Fe, Hengstenberg (*Rammelsberg, Mineralchem.* **1875**, 107), Kuhlemann (*Z. ges. Naturw.* **8**, (1856) 500), Klaproth (*Beitr.* **4**, (1807) 71), von Hauer (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **1852**, 98), Oellacher bei Sandberger (*N. Jahrb. Miner.* **1865**, 596), Wittstein (*Vierteljahrsschr. prakt. Pharm.* **4**, (1855) 72); 8% Fe, Wandesleben (*J. B.* **1854**, 814); 10% Fe, von Hauer; 11% Fe, Ovalle (*Domeyko, Miner.* **1879**, 239); 13% Fe, Bechi (*D'Achiardi, Miner. Tosc.* **2**, (1873) 342), Klaproth (*Beitr.* **4**, (1807) 67); 17% Fe, Michell (*Collins, Min. Cornw.* **1876**, 45). — Im *Arsenantimonfahlerz*: 6% Fe, Leitao (*Ann. Min.* [5] **1**, (1852) 107; *N. Jahrb. Miner.* **1854**, 176); 7% Fe, Merbach (*Breithaupt, Miner. Stud.* **1866**, 108); 8% Fe, Fonseca (*Domeyko, Miner.* **1879**, 232), Raimondi (*Minér. Pérou* **1878**, 115); 25% Fe, Kröber (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **23**, (1864) 130); s. a. S. 1256.

ε) *Zn 5% und mehr.* — Im *Arsenfahlerz:* 9% Zn, Plattner (*Pogg.* **67**, (1846) 422). — Im *Antimonfahlerz:* 5% bis 6% Zn, Kuhlemann (*Z. ges. Naturw.* **8**, (1856) 500), Klaproth (*Beitr.* **4**, (1807) 56), Löwe (*G. Rose, Reise nach d. Ural, Berlin* **1**, (1837) 198), Bromeis (*Pogg.* **55**, (1842) 117), Fraatz bei Hampe (*Chem. Ztg.* **17**, (1893) 1691), Hidegh (*Miner. Mitth.* [2] 2, (1880) 353); 6% bis 7% Zn, Sandmann (*Ann.* **89**, (1854) 364; *J. prakt. Chem.* **62**, (1854) 90), Berthier (*Ann. Min.* [3] 9, (1836) 529), Orrego (*Domeyko, Miner.* **1879**, 229), Loczka (*Z. Kryst.* **34**, (1901) 86), H. Rose (*Pogg.* **15**, (1829) 578), Rimatori (*Atti dei Linc.* [5] 12, (1903) II, 471); 7% bis 8% Zn, Page bei Mallet (*Z. Kryst.* **9**, (1884) 629), Genth (*Trans. Am. Phil. Soc.* **23**, (1885) 38), Field (*J. Chem. Soc.* **4**, (1851) 332), H. Rose (*Pogg.* **15**, (1829) 579), Wandesleben (*J. B.* **1854**, 814); mit 12.7% Zn, Salinas (*Domeyko, Miner.* **1879**, 395); s. S. 1256. — Im *Arsenantimonfahlerz:* 6% Zn, Grüner bei Lamy (*Bull. ind. minér.* **13**, (1869) 422); 8% Zn, von Lill (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **13**, 24).

ζ) *Hg in einigermassen erheblichen Mengen.* — Nur im Antimonfahlerz, das bei größerem Gehalt an Hg als *Merkurfahlerz, Hermesit, Schwatzit, Spaniolith* bezeichnet wird. — 2% bis 4% Hg, Kersten (*Pogg.* **59**, (1843) 131; **67**, (1846) 428), Bechi (*Am. J. sci. Sill.* [2] **14**, (1852) 60), Castillo (*Domeyko, Miner.* **1879**, 238); 5% bis 8% Hg, von Hauer (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **1852**, 98), Klaproth (*Beiträge* **4**, (1807) 65), Löwe (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **13**, (1865) 24), Scheidhauer (*Pogg.* **58**, (1843) 161); 11% Hg, Domeyko (*Ann. Min.* [6] **5**, (1864) 472); 14% Hg, Novarese (*Boll. R. Comit. Geol. Ital.* **23**, 319; *Z. Kryst.* **40**, (1904) 293; *C.-B.* **1905**, I, 953); 16% bis 18% Hg, Weidenbusch (*Pogg.* **76**, (1849) 86), von Hauer, vom Rath (*Pogg.* **96**, (1855) 322), Oellacher bei Sandberger (*N. Jahrb. Miner.* **1865**, 595; *Ber. Münch. Akad.* **1872**; *N. Jahrb. Miner.* **1872**, 646), Löwe (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **13**, (1865) 24); 24% Hg, Domeyko (*Ann. Min.* [4] **6**, (1844) 183); s. S. 1256. — D. 5.095. Gibt bei der Zers. eine poröse hellbleigraue, aus Cu_2S bestehende M., in deren Höhlungen Cu_2S und HgS im ursprünglichen Verhältnis sitzen; als letztes Prod. der Zers. ein Gemenge von Malachit, Stiblith und Zinnober. Sandberger (1872).

η) *Ag über 2%.* — Am häufigsten im Antimonfahlerz, das dann die Namen *Silberfahlerz, Freibergit, Weissgiltigerz, Leukargyrit* oder *Polytelit* führt. Häufig mit Fe und Zn, auch mit Pb u. a. — Im *Arsenfahlerz:* 2.5% Ag, Mc Ivor (*Chem. N.* **30**, (1874) 103); 2.9% Ag, Sjögren (*Geol. För. Förh.* **5**, (1880) 82; *Hintze's Handb.* **1**, (1902) 1112); 4.8% Ag, Prior (*Miner. Soc. London* **12**, (1899) 191); 6.5% Ag, de Benneville (*Genth, Miner. N. C.* **1891**, 27); 13.7% Ag, Penfield (*Am. J. sci. Sill.* [3] **44**, (1892) 18). — Im *Antimonfahlerz*: 2.3% Ag, Swallow (*Proc. Boston Soc.* **17**, (1875) 465), J. L. Smith (*Am. J. sci. Sill.* [2] **43**, (1867) 67); 2.9% Ag, Domeyko (*Miner.* **1879**, 229); 3.1% bis 3.4% Ag, Svanberg (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Handl.* **4**, (1847) 85; *J. prakt. Chem.* **43**, (1847) 313), Genth (*Am. J. sci. Sill.* [2] **45**, (1868) 320), Peltzer (*Ann.* **126**, (1862), 344), Smith (*Dana, Miner.* **1868**, 102); 5% bis 5.3% Ag, Smith (*a. a. O.*), H. Rose (*Pogg.* **15**, (1829) 578), Krieg (*Rammelsberg, Mineralchem.* **1875**, 105); 6% bis 6.6% Ag, Nilson (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 421); 7.3% u. 7.6% Ag, Rammelsberg (*Pogg.* **77**, (1849) 247); 8% Ag, Domeyko (*Miner.* **1879**, 394), Tacconi (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904) I, 337); 8.9% Ag, Sander (*Rammelsberg, Mineralchem.* 1. Suppl. **1843**, 51), Ungemach (*Bull. soc. franc. minér.* **29**, 194; *C.-B.* **1906**, II, 1214); 10% bis 10.5% Ag, Paijkull (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Handl.* **23**, (1866) 85; *J. prakt. Chem.* **100**, (1867) 62), Klaproth (*Beitr.* **4**, (1807) 80), Raimondi (*Minér. Pérou* **1878**, 125), Salinas (*Domeyko, Miner.* **1879**, 395), Rammelsberg (*a. a. O.*); 11.2% Ag, Johnston bei Hoffmann (*Am. J. sci. Sill.* [3] **50**, (1895) 273); 11.9% Ag, Raimondi; 12.4% Ag, Gonzalez (*Domeyko, Miner.* **1879**, 395); 13.1% Ag, Raimondi, s. S. 1256; 13.3% u. 13.6% Ag, Kuhlemann (*Z. ges. Naturw.* **8**, (1856) 500), Forbes (*Phil. Mag.* [2] **34**, (1867) 350); 14.3% bis 14.8% Ag, Domeyko (*a. a. O.*), Burton (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **45**, (1868) 320), Klaproth (*Beitr.* **1**, (1795) 180); 15.3% Ag, Prior u. Spencer (*Miner. Soc. London* **12**, (1899) 202); 17.7% Ag, H. Rose (*Pogg.* **15**, (1829) 579); 19% Ag, Eissen bei Gonnard (*Bull. soc. franç. minér.* **5**, (1882) 48, 89); 24% Ag, Domeyko; 26% Ag, Mann bei Babanek (*Miner. Mitth.* [2] **6**, (1885) 85); 31.3% Ag, H. Rose. — Im *Arsenantimonfahlerz*: 3.9% Ag, Comstock (*Am. J. sci.* (*Sill.*)

[3] **17**, (1879) 401); 10.5 % Ag, GENTH (*Am. J. sci. Sill.* [2] **16**, (1853) 83); 37 % Ag, DOMEYKO (*Miner.* **1879**, 394); s. unten.

ϑ) Mit Bi. — Außer anderen Analysen: 4.9 % Bi, BRAUNS (*Naturf. Ges. Bern* **1854**, 57); 6.3 % Bi, SENFTER bei PETERSEN (*N. Jahrb. Miner.* **1870**, 464); 13.1 % Bi, BRAUNS bei PETERSEN (*N. Jahrb. Miner.* **1870**, 590).

ι) Mit Pb. — Außer anderen Analysen: 10.8 % Pb, MANN bei BABANEK (*Miner. Mitth.* [2] **6**, (1885) 85); 11.5 % Pb, MÈNE (*Compt. rend.* **52**, (1861) 1326); 12 % Pb, REUTER bei RAMMELSBERG (*Mineralchem.* **1875**, 105); 16.2 % Pb, CLARKE u. OWENS (*Am. Chem. J.* **2**, (1880) 173).

κ) Sn enthalten in kleinen Mengen verschiedene Fahlerze. SANDBERGER (*Jahrb. Miner.* **1887**, I, 96).

λ) Mit Ni. — Außer anderen Analysen: 7.6 % Ni, FUNARO bei D'ACHIARDI (*Soc. Tosc. sci. nat.* **1881**, 171; *Hintze's Handb.* **1**, (1902) 1112).

μ) Mit Co. — Außer anderen Analysen: 4.2 % Co, HILGER (*Pogg.* **124**, (1865) 500).

ν) Au in Spuren. TAYLOR bei GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **19**, (1855) 15).

o) Falkenhaynit ist jedenfalls derbes Antimonfahlerz. SCHARIZER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **40**, (1890) 433). Vgl. SANDBERGER (*N. Jahrb. Miner.* **1891**, I, 275); VOGL (*Miner. Joach.* **1856**, 152).

	Berechnet von HINTZE.		α)	β)	γ)	δ)	ε)
	Cu_3AsS_3	Cu_3SbS_3	HIDEGH.	PRIOR.	MUTSCHLER.	KRÖBER.	SALINAS.
Cu	52.64	46.84	53.60	45.39	40.20	11.30	26.40
As	20.76		19.11	Spur	11.20	11.00	
Sb		29.50	0.10	28.85	17.00	21.71	25.25
S	26.60	23.66	25.98	24.48	23.00	24.03	22.00
Fe			0.39	1.32	4.20	25.11	
Zn					3.00		12.70
Ag			0.08		0.90	1.00	10.45
Pb				0.11	(0.40 Bi)	4.02	**)
	100.00	100.00	99.26	100.15	99.90	98.79*)	100.05

*) Einschließlich 0.57 Bi, 0.04 Ni, 0.01 Co.
**) Noch 3.25 Gangart.

	ζ)	η)	
	DOMEYKO.	RAIMONDI.	DOMEYKO.
Cu	33.60	18.78	18.00
As		1.02	6.20
Sb	20.70	22.49	6.90
S	20.20	22.97	20.70
Fe	1.50	10.02	3.70
Zn	Spur	2.75	5.20
Ag		13.14	36.90
Pb		8.83	2.40
Hg	24.00		
	100.00	100.00	100.00

c) $3Cu_2S,(As,Sb)_2S_5$. *Bzw.* $Cu_3(As,Sb)S_4$. — *Antimonluzonit* hat nach STEVANOVIĆ (*Z. Kryst.* **37**, 235; *C.-B.* **1903**, I, 1371) bei D.[15] 4.47 die Zus. 45.43 % Cu, 0.67 Fe, 12.74 Sb, 9.09 As, 31.01 S.

Kupfer und Tellur.

A. *Tellurkupfer.* a) *Allgemeines.* — Vgl. a. unter b). — α) *Darstellung.* — 1. Aus Te und Cu, BERZELIUS; im Strome von CO_2, bis 45 % Cu im Jenenserglasrohre durch einen Gasbrenner, bei größeren Gehalten von Cu im Porzellanrohr im elektrisch geheizten Kohlenrohr geschmolzen. CHIKASHIGÉ (*Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 50). — 2. Gefälltes Te nimmt aus k. Lsgg. von $CuSO_4$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ kein Cu auf, ebensowenig aus sd. Lsg. von $CuSO_4$; verwandelt sich in sd. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ nach 4 bis 5 Stdn. in ein fast ganz homogenes schwarzes Pulver, das vielleicht Cu_2Te_3 (gef. 24.82 % Cu, ber. 24.85) ist, in sd. Lsg. von $CuSO_4$ und SO_2 unter Aufnahme von viel Cu in ein schwarzes Pulver, das vielleicht CuTe (gef. 32.09 % Cu, ber. 33.16) ist. PARKMAN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **33**, 335; *J. B.* **1861**, 128). Bei der Reduktion des Te durch SO_2 fällt um so mehr Cu mit, je mehr zugegen ist, je länger SO_2 wirkt und je konzentrierter die Lsg. ist. BRAUNER u. KUZMA (*Ber.* **40**, (1907) 3363).

β) *Konstitution.* — Cu und Te geben, wie aus den unter γ) angeführten Potentialen folgt, die Verbb. Cu_2Te und CuTe, im übrigen feste Lsgg. dieser Verbb. (wie Cu_4Te_3), aber nicht von Cu und Te, Puschin (*J. russ. phys. Ges.* 39, 13; *C.-B.* **1907**, I, 1726; *Rev. Mét.* 4, (1907) 929; *Z. anorg. Chem.* 56, (1908) 9); nach dem Schmelzdiagramm die Verbb. Cu_2Te und Cu_4Te_3. Chikashigé. — Cu_2Te (ber. 49.9 % Cu) bildet sich bei 855° durch Kristallisation der Schmelze mit 49.92 % Cu oder durch Rk. einer etwas mehr Te enthaltenden Schmelze mit Cu. Gründe für die Existenz von Cu_2Te: Die Zeitdauer der Rk. hat ein Maximum bei 49 % bis 52 % Cu und nimmt dann ab; zwischen 47 % und 52 % Cu tritt ein Abfall der Umwandlungs-Temp. von Cu_2Te ein; der König mit 47 % (korr. 49 %) Cu enthält kein freies Cu, der mit 51.79 % Cu nicht unerhebliche Mengen. In den Königen mit 90 % bis 100 % Cu umgeben graue Tröpfchen von Cu_2Te Kupferkristallite, mit 50 % bis 55 % Cu hat die graue Grundmasse von Cu_2Te Einschlüsse von Cu, mit 55 % bis 90 % Cu findet B. von zwei entsprechenden Schichten statt. Bei 1030° sind die gesättigten Lsgg. der Schmelze von Cu_2Te mit 1 % bis 2 % Cu und von fl. Cu mit 4 % Te im Gleichgewicht mit Kristallen von reinem Cu. Aus den Schmelzen von 100 % bis 49.9 % Cu kristallisiert Cu_2Te sekundär, aus denen von 49.9 % bis 32.7 % Cu primär unter B. von Mischkristallen mit 49.9 % bis 45 % Cu. Diese eine Kristallart zeigt auch die mkr. Untersuchung. Ihr entspricht bei 47 % Cu ein deutliches Kristallisationsintervall zwischen 880° und 660° und das Auftreten von Haltepunkten von 45 % Cu an bei 623°. Der letzte Mischkristall (δ) mit 45 % Cu reagiert bei 623° mit der Schmelze unter B. von Cu_4Te_3 (gef. 39.4 % Cu, ber. 39.92). Gründe für diese Zus.: Die Zeitdauer des Haltepunkts hat bei 39.37 % Cu ein Maximum bei 623° und 365°; bei 39 % Cu verschwindet die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 344°. Die Formel CuTe (ber. 33.3 % Cu) ist ausgeschlossen, da die thermischen Erscheinungen bei der Kristallisation ihr nicht entsprechen, und weil die mkr. Prüfung außer den violetten Kristallen von Cu_4Te_3 ein Eutektikum zeigt. Bei 365° wandelt sich die α-Form von Cu_4Te_3 unter erheblicher Wärmeentwicklung in die polymorphe β-Form um. Unter 39.37 % Cu zeigt sich in zunehmendem Maße ein grobkristallinisches Eutektikum, aus dem unter 17.3 % Cu auch primär Te kristallisiert. Cu_2Te und die an Te reicheren Mischkristalle kommen in drei verschiedenen stabilen Kristallformen vor. Der Umwandlungspunkt bei 387° wird durch Aenderung der Konzentration der Mischkristalle nicht merklich beeinflußt, der bei 351° durch 5 % Te bis 334° erniedrigt. Die Zeitdauer der Haltepunkte hat bei 45 % Cu ein scharf ausgeprägtes Maximum. In den Konglomeraten mit mehr als 50 % Cu tritt die Umwandlung von β- in α-Cu_2Te bei 351°, in denen mit 45 % bis 39.37 % Cu bei 334°, dem Umwandlungspunkt des Mischkristalls δ, ein. Die Umwandlungswärme von δ ist sehr erheblich größer als die von Cu_2Te, die der dazwischen liegenden Mischkristalle scheint sich linear mit der Konzentration zu ändern. Chikashigé.

γ) *Eigenschaften.* — Vgl. a. S. 673. — Die an Cu reichen Legierungen sind dunkelgrau, kristallinisch und brüchig, die mit 30 bis 33 % At.-% Te sind viel dunkler und brüchiger, werden dann dunkel- und hellviolett, von 50 % Te an goldgelb unter B. großer Kristalle, bei noch höherem Gehalt an Te grau. Puschin. Blaßrot. Berzelius. Vgl. a. Darst. (2). Weniger dehnbar als Kupfer. Roberts-Austen (*Engng.* 59, (1895) 742). — Die Potentiale der Kette $Cu|n.CuSO_4|CuTe_x$ sind nach Puschin:

At. % Te	10	30	32	37	41	44	47	52	70	85	100
π_x in Millivolt	−9	−5	−1	82	96	110	112	123	123	124	147

— Die Legierungen mit 40 bis 50 At.-% Te laufen außen dunkelblau oder violett an. Puschin. — Umschmelzen entfernt Te nicht. Chikashigé. Bei vielfacher Dest. in der Luftleere bleibt reines Cu zurück. Köthner (*Ann.* **319**, (1901) 1). — Te läßt sich durch Schmelzen mit Cu_2O, Chikashigé, mit S und Na_2CO_3 nicht entfernen, Brauner (*Monatsh.* **10**, (1889) 423; *Ber. Wien. Akad.* [IIb] **98**, (1889) 456). — L. in wss. KCN rotviolett unter B. von Polytelluriden; die Lsg. entfärbt sich beim Schütteln an der Luft sehr bald unter Abscheidung von Te in grauen Schuppen. Hinrichsen

u. O. BAUER (*Mitt. Materialpr.-Amt* 25, (1907) 119; *Metall.* 4, (1907) 316). Die Lsg. gibt mit A. und $Cd(C_2H_3O_2)_2$ einen grauschwarzen Nd., bei gleichzeitiger Anwesenheit von Se deutlich geschieden von einem orangeroten. HEYN u. O. BAUER. Bei der Elektrolyse der stark cyankalischen Lsg. fällt nur Te als Pulver zu Boden. WHITEHEAD (*Am. Chem. J.* 17, (1896) 849).

δ) *Analyse.* — U. Mk. sind auf angeschliffenen und polierten Flächen Tropfen von Cu_2Te bei 0.05 % Te deutlich (jedenfalls auch noch bei 0.01 % Te) zu sehen. CHIKASHIGÉ.

b) *Bestimmte Verbindungen.* — S. a. unter a, β). — α) Cu_2Te. *Cuprotellurid.* — Bildungswärme 7150 cal., aus der beim Lösen in Bromwasser entwickelten Wärme von 64440 cal. (bei 20°) berechnet. FABRE (*Compt. rend.* 105, (1887) 277; *Ann. Chim. Phys.* [6] 14, (1888) 118). — 1. Aus der Schmelze der beiden Elemente. CHIKASHIGÉ; PUSCHIN. — 2. Man läßt Tellurdampf bei voller Gelbglut (im Fletscherschen Gebläse-Röhrenofen) über Cu in CO_2 streichen und erhitzt über 1/2 Stde. Zuerst bilden sich höhere Telluride, die sich schwer zerlegen. BRAUNER (*a. a. O.*; vgl. a. *J. russ. phys. Ges.* 1883, I, 433; *Ber.* 16, (1883) 3055). — 3. Man erhitzt ein Gemenge von pulvrigem Te mit Kupferdrehspänen in N auf Rotglut. MARGOTTET (*Compt. rend.* 85, (1877) 1142); FABRE. — 4. Man erhitzt das Gemenge in H anhaltend auf Rotglut. BRAUNER. — Grau, CHIKASHIGÉ. Nach (2) fahlblaue kristallinische geschmolzene M., nach (4) stahlglänzende kleine Rhomboeder. BRAUNER. Nicht luftbeständig. FABRE. Wird bei langem Erhitzen etwas zers. und erscheint dann durch beigemengtes Cu an der Oberfläche blasig. BRAUNER.

β) Cu_4Te_3. *Cuprocupritellurid.* — Ist nach PUSCHIN eine feste Lsg. Vgl. aber CHIKASHIGÉ unter a, β). — Natürlich als *Rickardit* in der Good Hope Mine zu Vulcan, Colorado, auf einem Pyritgange mit Te. Tief purpurfarben, massig mit unregelmäßigem Bruch, H. 3.5, D. 7.54. Die h. konz. Lsg. in H_2SO_4 ist rotviolett, die mit NH_3 neutralisierte Lsg. in HNO_3 tiefblau. (Gef. im Mittel 40.74 % Cu, 59.21 Te). FORD (*Am. J. Sci.* (*Sill.*) [4] 15, 69; *C.-B.* 1903, I, 590). Vgl. auch a, α).

γ) CuTe. *Cupritellurid.* — Siehe a, α) und a, β).

B. *Cupritellurit.* — Zeisiggrüner Nd., unl. in W. Wird in der Hitze unter Wasserverlust schwarz, schm. leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer schwarzen M. von grünbraunem Pulver. Wird vor dem Lötrohr auf der Kohle unter Verpuffung zu blaßrotem Tellurkupfer reduziert. Läßt sich mit 1 Mol. CuO zu einer schwarzen M. zusammenschmelzen. BERZELIUS.

C. *Cupritellurat.* — Das „*einfache*" ist ein seladongrüner voluminöser schwach durchscheinender, das „*zweifache*" ein blasser grüner Nd. BERZELIUS.

D. *Tellurkupfersäure.* — Siehe G.

E. *Cuprisulfotellurat.* $3CuS,TeS_2$. — Brauner, nach dem Trocknen schwarzer Nd., der bei der Dest. S entwickelt und einen metallischgrauen Rückstand hinterläßt. BERZELIUS.

F. *Tellurcuprifluorid.* — Konnte nicht erhalten werden. HÖGBOM (*Bull. soc. chim.* [2] 35, (1881) 60).

G. *Kaliumtellurcuprate.* — a) Die Verbb. $2K_2O,Cu_2O_3,3TeO_3,xH_2O$ und $2K_2O,CuO,2Cu_2O_3,3TeO_3,xH_2O$ entstehen, wenn man die Lsg. von TeO_2 in wss. KOH bei Ggw. von Cu durch $(NH_4)_2S_2O_8$ oxydiert. Man hydrolysiert die Lsg., filtriert den Nd. schnell auf einer fein durchlöcherten Pt-Scheibe, wäscht mit Eiswasser und saugt ab. Unter verschiedenen Bedingungen entstehen verschiedene Salze. — Dunkelrote bis violette feinkörnig kristallinische Ndd., die sich sehr leicht, namentlich trocken, unter Entw. von O_3 zers. HCl entwickelt stürmisch Cl. Essigsäure löst zu einer rotvioletten Fl., deren Absorptionsspektrum gänzlich verschieden von dem des $KMnO_4$ ist.

b) Die Verb. $2K_2O,CuO,Cu_2O_3,2TeO_3,xH_2O$ entsteht durch elektrolytische Oxydation der Tellursäure [TeO_2 richtig? P.] in alkal. Lsg. mit Cu-Anode. BRAUNER u. KUZMA (*Ber.* 40, (1907) 3370).

Kupfer und Wismut.

I. Wismutkupfer. — 1. Aus den Einzelelementen unter dem Schmp. des Kupfers. MARX (*Schw.* 58, (1830) 470). — 2. Ein Prod. mit 95.16 % Bi und 3.28 % Cu (neben Si) erhält man in weißlichen blaßgelb schimmernden Lamellen bei der Darst. von Cu_4Si nach (2). Vgl. S. 1177. VIGOUREUX (*Compt. rend.* **144**, (1907) 919). — In den Legierungen sind weder Verbb. noch feste Lsgg. vorhanden. JERIOMIN (*Z. anorg. Chem.* 55, (1907) 412); PORTEVIN (*Rev. Mét.* 4, (1907) 1078). Vgl. a. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 117). Feste Lsgg. scheinen zu fehlen. STANSBIE (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, (1906) 45). Es gibt die Verb. CuBi und zwei Eutektika. GAUTIER u. ROLAND-GOSSELIN (*Bull. soc. d'encourag.* [5] **1**, (1896) 1309); GAUTIER (*Contrib. à l'étude des alliages* **1901**, 110). — Die Legierungen mit 0.5 bis 99.5 At.-% Cu enthalten primär gebildetes Cu umgeben von sekundär gebildetem Bi. Wenn Mischkristalle bestehen, so liegt der Gehalt der Endglieder unter 0.5 % Bi und unter 0.5 % Cu. Enthält das Cu noch Cu_2O, so gibt die Kurve des Beginns der Kristallisation bei 80 % Cu ein scharfes Maximum. JERIOMIN. Die Kurve der beginnenden Erstarrung hat ein Maximum (CuBi), und zwei Minima, bei 243° und 885° (Eutektika). Im einzelnen:

% Cu	0	0.31	0.6	1.2	1.45	2.8	3	5.5	7	13	18.5
t	268	266	262	258	255	243	260	570	800	850	870°

% Cu	23	29	37	43	60	75	100
t	880	885	887	950	970	1005	1050°

GAUTIER u. ROLAND-GOSSELIN. Der eutektische Punkt liegt weit unter 2.8 % Cu, wenn dieses frei von Cu_2O ist, JERIOMIN; ist nahe benachbart dem reinen Bi, da noch Legierungen mit 0.3 % Cu Kristalle von Cu zeigen. PORTEVIN. Selbst bei 0.2 % Bi sind noch zwei Gefügeteile (Cu und Eutektikum) zu beobachten. LEWIS (*Engng.* 76, (1903) 753).

Die Legierung von 1 T. Cu mit 4 T. Bi ist schön rot und großblättrig, mit kleinen Kugeln zwischen den Blättern. MARX. Die Legierungen neigen zur Kristallisation und haben im allgemeinen grobkörnigen stark glänzenden Bruch. HAMPE (*Z. B. H. Sal.* 22, (1874) 122). — Die Legierung aus 1 T. Cu und 2 T. Bi dehnt sich erst ziemlich lange nach dem Erstarren aus, die mit 4 T. Bi treibt gleich beim Erstarren Warzen und Kugeln heraus. MARX. D. einer CuBi entsprechenden Legierung 9.634. CALVERT u. JOHNSON (*Phil. Mag.* [4] 18, 354; *J. B.* **1859**, 120). — Schon 0.002 % Bi machen das Cu brüchig. LEWIS; PORTEVIN. Vgl. a. S. 639 u. 640. Bei kleinen Mengen Bi bleibt Cu in der Kälte duktil; aber wird beim Schmieden bald so hart und spröde, daß es wieder geglüht werden muß. Schon bei 0.6 % Bi erhält es beim Schmieden in der Glühhitze Kantenrisse. KARSTEN. — Zusatz von Bi zu Cu erniedrigt den Schmp. allmählich; im einzelnen:

% Bi	0	0.933	2.79	4.81	6.94	10.33	13.88	18.24	23.44
At.-% Bi	0	0.286	0.87	1.51	2.22	3.39	4.68	6.36	8.52
Beginnende Erstarrung	1077.2	1074.0	1067.2	1059.9	1052.9	1041.3	1029.7	1014.9	999.1°
Fall bei 1 At. Pb auf 100 At. Cu		11.2	11.5	11.46	10.94	10.59	10.15	9.79	9.17

HEYCOCK u. NEVILLE (*Phil. Trans.* [A] **189**, (1897) 46). Das Eutektische zeigt ausgesprochene Ueberschmelzung. ROBERTS-AUSTEN (*Sec. Report Alloys Research Committee; Mechan. Eng.* **1893**); PORTEVIN. Nach letzterem ist:

bei % Bi	0	7.85	36.96	46.20	46.23	91.99	94.12	98	100
Temp. der beginnenden Erstarrung	1083	1050	970	949	785	723	610	?	261°
Temp. der beendeten Erstarrung		259	265	264	261	263	277	260°	

Vgl. a. oben. Temperatur des Beginns der Kristallisation nach JERIOMIN:

Gewichts-% Cu	3	10.47	22.52	24.9	29.7	30	34	40.41	59.61
At.-% Cu	9.18	27.64	48.69	50.70	58	58.30	62.70	68.90	83.70
t	546	715	804	822	840	845	867	874	930°

Gewichts-% Cu	64.90	70.69	75.02	80.02	84.35	90.06	97.9
At.-% Cu	85.80	88.70	90.70	92.80	94.60	96.5	99.30
t	959	962	987	995	1022	1042	1074°

Durch Zusatz von 1 At. Cu zu 100 At. Bi fällt der Erstarrungspunkt des letzteren um 1.2. Heycock u. Neville (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 911). Aus der Legierung mit 0.1 % Bi erstarrt zunächst Cu, Bi erst bei 268°. Knoerzer (*Bull. soc. chim.* [3] 9, (1893) 731). — Aus einer an Bi armen Legierung ist Cu durch Schmelzen mit Bi_2S_3, aus einer reicheren durch Schmelzen mit Na_2S zu entfernen. Matthey (*Chem. N.* **56**, (1887) 241; **63**, (1891) 30; *Proc. Roy. Soc.* **43**, (1887) 172; **49**, (1891) 78). Die Rk. mit HNO_3 gibt (zum Unterschiede von den Legierungen des Cu mit As und Sb) für keine Legierung in der Entw. von NO ein ausgesprochenes Minimum; im einzelnen für 15 ccm HNO_3, D. 1.2, und 1 g Legierung:

% Bi	0.00	0.05	0.10	0.24	0.48	0.72	0.83	1.10	1.57	2.15	2.51
ccm NO	217	221	221	219	215	207	204	202	200	193	190
mg salpetrige Säure in Lsg.	129	141	147	145	135	128	127	126	129	121	118

Stansbie (*a. a. O.*; *J. Soc. Chem. Ind.* **25**, (1906) 1075).

II. Kupfer, Wismut und Sauerstoff. — Bi_2O_3 verteilt sich in schm. Cu nur mechanisch. Hampe.

III. Kupfer, Wismut und Schwefel. — Eine Verb. wird als Stein bei Verarbeitung kupferhaltiger Wismuterze gewonnen. Valenciennes (*Ann. Chim. Phys.* [5] **1**, (1874) 400).

Cuprosulfobismutit. a) $3Cu_2S,Bi_2S_3$. — Natürlich als *Wittichenit.* — Man kocht eine Lsg. von CuO in konz. HCl in CO_2-Atm. mit überschüssigem feingepulvertem Bi, bis die grüne Farbe licht weingelb geworden ist und KOH einen voluminösen gelben Nd. gibt, gießt klar ab, setzt Weinsäure zu, verd. mit luftfreiem W., leitet H_2S ein, filtriert, wäscht und trocknet. — Nach dem Schmelzen bei Rotglut unter Luftabschluß und Erstarren auf der frischen Bruchfläche licht stahlgrau, schwach metallglänzend, feinkörnig. D.[15] 5.9. R. Schneider (*Pogg.* **127**, (1866) 316). — Der *Wittichenit* ist stahlgrau bis zinnweiß, kristallisiert in rhombischen Tafeln. Nach Groth (*Tab. Uebersicht*, IV. Aufl. 1898, 35) ist die einmal von Breithaupt angegebene, dem rhombischen Bournonit ähnliche Kristallform zweifelhaft. Meist derb und eingesprengt. Spaltbar nach einer vertikalen Richtung. D. 4.3 bis 4.5. Härte 2 bis 3.

		Schneider.	
		Künstlich.	Natürlich.
Cu	38.45	38.25	34.09
Bi	42.11	41.68	38.30
S	19.44	19.28	17.10
$3Cu_2S,Bi_2S_3$	100.00	99.21	89.49

Wittichenit enthält bis 3.13 % Fe, bisweilen Spuren von Co, auch, namentlich in der Gangart, beträchtliche Mengen Bi. R. Schneider. — *Analysen*: Klaproth (*Beitr.* **4**, (1807) 91); Schenck (*Ann.* **91**, (1854) 232); Tobler (*Ann.* **96**, (1855) 207); Schneider (*Pogg.* **93**, (1854) 305, 472; **97**, (1856) 476; **127**, (1866) 305); Hilger (*Pogg.* **125**, (1865) 144); Th. Petersen (*Pogg.* **130**, (1867) 64; **136**, (1869) 501; *N. Jahrb. Miner.* **1868**, 418; **1869**, 337, 862); auch in *Dana's Syst.*, 5. Aufl., 98; Hintze (*Handb.* **1**, (1904) 1121).

b) $3Cu_2S,2Bi_2S_3$. — Der *Klaprothit* kristallisiert in wohl rhombischen, meist längsgestreiften Säulen. a{100}; b{010}, m{110}. Stahlgrau mit gelbem Stich, verwittert mit gelben und bunten Anlauffarben, stark metallglänzend. Härte 2 bis 3. D. 4.6. Sandberger (*N. Jahrb. Miner.* **1868**, 415; *Erzgänge* **1885**, 389). Mit 23.9 bis 30.1 % Cu, 47.5 bis 54.6 Bi, 14.5 bis 19.2 S. — *Analysen*: Schneider (*Pogg.* **127**, (1866) 313); Petersen (*Pogg.* **134**, (1868) 96; *N. Jahrb. Miner.* **1881**, I, 259, 263).

c) Cu_2S,Bi_2S_3. — Natürlich als *Kupferwismutglanz* oder *Emplektit.* — 1. Man schmilzt 159 T. reinen Kupferglanz mit 512 T. künstlichem Bi_2S_3. — 2. Man läßt fein zerriebenes K_2S,Bi_2S_3 mit einer bei Luftabschluß bereiteten, verd. und dann schwach ammoniakalisch gemachten Lsg. von Cu_2O in HCl (0.235 g Cu_2O auf 1 g K_2S,Bi_2S_3) unter anhaltendem Schütteln in dicht verschlossener Flasche 8 bis 10 Tage stehen, bis Entfärbung der Fl. erfolgt ist, behandelt die schwarze, nur noch schwach ins Graue getönte M. unter zeitweisem Schütteln mit einem mäßigen Ueberschuß eines Gemisches aus frischem wss. H_2S und verd. HCl (1 : 20), schm. unter Abschluß der Luft bei beginnender Rotglut und läßt erkalten. Na_2S,Bi_2S_3 wird

so gut wie gar nicht angegriffen. Eine konzentriertere Lsg. von Cu wirkt eher langsamer. In verd. salzsaurer Lsg. wird viel basisches Wismutchlorid gebildet; eine mit NH_4Cl versetzte wirkt kaum. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 564). — 3. Man schm. die Bestandteile, trägt in geschmolzenes Bi ein, läßt erkalten und löst den König. F. RÖSSLER (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 51). — Nach (1) und (2) vor dem Schmelzen schwarzes glanzloses Pulver, nachher lichtgrauweiße bis zinnweiße M. In den schnell erstarrten Schichten ziemlich dichter Bruch, in den langsamer erstarrten kristallinisch-strahlig, stellenweise auch -blättrig. In den Drusen kleine, lebhaft metallglänzende dünne Säulen, häufig längsgestreift. D.[15] 6.10. Etwas härter als das natürliche Mineral. Verliert beim Erhitzen in H $^3/_4$ des S und läßt Cu_2S und Bi zurück. SCHNEIDER. Nach (3) Gemenge von Nädelchen und kleinen Oktaedern. RÖSSLER.

Der *Emplektit* ist grau bis zinnweiß, metallglänzend, milde. Rhombisch; a : b : c = 0.5430 : 1 : 0.6256. Dünne gestreifte Prismen parallel der b-Achse von b {010}, c {001}, u {509}, g {507}, z {506}, y {503}, x {501}, am Ende d {021}, k {061}. (509) : $(\bar{5}09)$ = 65°15′; (507) : $(\bar{5}07)$ = 79°02′; (506) : $(\bar{5}06)$ = 87°40′; (503) : $(\bar{5}03)$ = 124°59′; (501) : $(\bar{5}01)$ = 160°18′; (021) : $(0\bar{2}1)$ = 102°44′; (001) : (506) = *43°50′; (061) : (001) = *75°5′. Vollkommen spaltbar nach c, weniger nach b. WEISBACH (*Pogg.* **128**, (1866) 436). Vgl. a. DAUBER (*Pogg.* **92**, (1854) 241). Härte 2. D. 5.14 bis 6.5.

	Berechnet von SCHNEIDER.	SCHNEIDER. Künstlich nach (2).			SCHNEIDER. Natürlich.	Berechnet von GUILLEMAIN.	GUILLEMAIN. Natürlich.
Cu	18.92	19.22		18.84	18.72	18.83	18.80
Bi	61.99	61.36		61.89	62.16	62.10	61.95
S	19.09		19.00	19.14	18.83	19.07	19.16
Cu_2S,Bi_2S_3	100.00			99.83	99.71	100.00	99.91

Emplektit enthält 16.9 bis 20.6 % Cu, 52.7 bis 63.2 Bi, 18.6 bis 22.4 S, außerdem Ag (bis 2.91 %) u. a. — *Analysen*: SCHNEIDER (*Pogg.* **90**, (1853) 166); PETERSEN (*N. Jahrb. Miner.* **1869**, 847); DOMEYKO (*Ann. Min.* [6] 5, (1864) 459; *J. prakt. Chem.* **94**, (1865) 192); LOCZKA (*Z. Kryst.* **11**, (1886) 265); DAW (*Chem. N.* **40**, (1879) 225; *Z. Kryst.* **6**, (1881) 98); HILLEBRAND (*Z. Kryst.* 8, 534; *J. B.* **1884**, 1911); GUILLEMAIN (*Dissert. Breslau* **1898**; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, II, 190).

d) $3Cu_2S,4Bi_2S_3$. — *Cuprobismutit* nach DANA (*Miner.* **1892**, 110), *Kupfersulfobismutit* nach GROTH. — Dünne längsgestreifte Kristalle und derb. Dunkelbläulichgrau bis schwarz mit bronzefarbenem Anlauf. D. 6.31 bis 6.68. Mit 16 % bis 7 % Cu, 61 bis 63 Bi, 18 bis 20 S, außerdem bis 9 % Ag. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 27, (1884) 355; *Z. Kryst.* **10**, (1886) 401).

e) $Cu_2S,2Bi_2S_3$. — Der *Dognácskait* hat D. 6.72 bis 6.79. Enthält 10.04 % Cu, 71.88 Bi, 17.91 Schwefel. NEUGEBAUR (*Miner. Mitth.* **24**, (1905) 323). Mit 12.3 % Cu, 71.8 Bi, 15.8 Schwefel. MADERSPACH bei KRENNER (*Z. Kryst.* **11**, (1886) 265).

IV. Kupfer, Wismut und Selen. — Eine Verb. von unbestimmter Formel entsteht beim Zusammenschmelzen der Bestandteile, Lösen in geschmolzenem Bi und Behandeln mit k. verd. Salpetersäure. F. ROESSLER.

V. Kupfer, Wismut und Halogene. A. $2Cu_2S,Bi_2S_3,2BiSCl$. *Cuprochlorosulfobismutit.* — CuCl und Bi_2S_3 zu gleichen Teilen werden in CO_2 in einer Retorte bis zum ruhigen Fluß geschmolzen. Man kann auch BiSCl mit einem Gemenge von Cu_2S und Bi_2S_3 schmelzen. — Grau-bronzeartige, gepulvert dunkelgraue glänzende flache Nadeln von 4 bis 5 mm Länge oder gestreifte zuweilen 2 mm breite Tafeln. D. 6.78. Wird bei Dunkelrotglut oxydiert zu CuO,Bi_2O_3 und SO_2. Unl. in k. W. Sd. W. zers. das Pulver unter Abspaltung von HCl. Mineralsäuren entwickeln H_2S. DUCATTE (*Compt. rend.* **134**, (1902) 1212).

B. $2Cu_2S,Bi_2S_3,2BiSBr$. *Cuprobromosulfobismutit.* — Entsteht wie das Chlorosalz aus CuBr und hat ähnliche Eigenschaften. D. 6.41. Das Pulver gibt schon an k. W. etwas HBr ab. DUCATTE.

C. $2Cu_2S,Bi_2S_3,2BiSJ$. *Cuprojodosulfobismutit.* — Entsteht wie das Chlorosalz aus CuJ. — Graue äußerst feine Nadeln oder glänzende Tafeln, die oft

durcheinander gewirrt und mit Bi_2S_3 verwachsen sind, so daß auch die D. von 6.50 dadurch etwas zu hoch wird. Das Pulver zers. sich reichlich durch k. W. Die andern Eigenschaften sind dieselben wie beim Chlorosalz. DUCATTE. Vgl. a. HUTCHINGS (*Chem. N.* **36**, (1877) 249).

VI. Andere Verbindungen. A. *Wismutcupritartrat.* — Löst man Wismutnitrat in einer mit NaOH übersättigten Lsg. von Weinsäure und verdünnt stark, so erhält man durch Cuprisalz einen Nd. FLEURY (*Compt. rend.* **67**, (1868) 957).

B. *Wismutcuprocyanid.* — KCN,CuCN gibt mit Wismutsalzen einen gelbweißen Nd., l. in Säuren unter Entw. von HCN. ITTNER (*Beiträge z. Gesch. der Blausäure, Freiburg u. Konstanz* **1809**).

C. $3K_2S,Bi_2O_3,8Bi_2S_3,9Cu_2S$. — Ein Prod. von nicht konstanter, aber annähernd dieser Zus. entsteht bei der Darst. von III, c) zunächst (vor der Behandlung mit H_2S und HCl). R. SCHNEIDER.

D. *Kupfer, Wismut und Aluminium.* — Legierungen mit 0.05% bis 0.1% Bi und 5% bis 10% Al sind dehnbarer und gegen oxydierende Einflüsse beständiger als die gewöhnlichen Bronzefarben. Die Nuance ändert sich mit dem Zusatz von Al. Laufen beim Erhitzen unter Luftzutritt an. Legierungen mit größerem Gehalt an Bi sind hart und spröde und geben körnige und stumpfe Pulver. H. LEHMANN (*D. R.-P.* 44242 (1887)).

E. *Wismutcupriarsenat.* $Bi_2O_3,20CuO,5As_2O_5,20H_2O$. — *Mixit* bildet Ueberzüge auf Wismutocker oder körnige bis nierenförmige peripherisch fasrige Massen aus triklinen Prismen. D. 2.66. In verd. HNO_3 löst sich Cupriarsenat vollständig und bleibt weißes Wismutarsenat zurück. SCHRAUF (*Z. Kryst.* **4**, 277; *J. B.* **1880**, 1431). — Weißlich- bis hellgrüne zarte Büschel seidenartiger Nadeln mit nicht kristallisiertem grünen Ueberzuge. HILLEBRAND u. WASHINGTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **35**, 298; *J. B.* **1888**, 625).

		SCHRAUF.	HILLEBRAND u. WASHINGTON.
Bi_2O_3	12.99	13.07	11.18
CuO	44.08	43.21	43.89
As_2O_5	31.93	29.51	28.79
H_2O	11.00	11.07	11.04
$Bi_2Cu_{20}As_{10}H_{44}O_{70}$	100.00	100.15	94.90

In der Summe sind mit enthalten: 1.52% FeO, 0.83 CuO, 0.94 P_2O_5. SCHRAUF. — HILLEBRAND u. WASHINGTON fanden außerdem 2.70 ZnO, 0.26 CaO, 0.06 P_2O_5, 0.42 SiO_2 und 0.97 Fe_2O_3.

Kupfer und Zink.

Die Oxydation von Zn an der Luft oder in W. wird erleichtert, wenn es mit Cu in Berührung ist. 1780 von ASCH beobachtet. PRIESTLEY (*Versuche* **1780**, 119); FABRONI (*J. Phys.* **49**, (1799) 348; *Gilb.* **4**, (1800) 428); RITTER (*Gilb.* **2**, (1799) 81); A. v. HUMBOLDT (*Gereizte Muskelfaser* **1**, 472). Die Oxydation des Cu wird durch Berührung mit Zn erschwert. REINHOLD (*Gilb.* **10**, (1802) 309). Ein Gemenge der Feilspäne von Cu und Zn entwickelt in gewöhnlichem W. Wasserstoff. WILSON (*Nichols. J.* **3**, 147; *Gilb.* **14**, (1803) 238). — Ueber die Einw. von Zn auf Lsgg. von Cuprisalzen vgl. S. 761.

I. Kupferzink. A. *Kupfer-Zink-Paar.* — 1. Man erhitzt 1 T. Kupferpulver (durch H bei möglichst niedriger Temp. reduziert) mit 9 T. Zinkfeile in einer trockenen durch Kork und Kapillarröhre geschlossenen Flasche bis zu beginnender Erweichung des Zn unter Schütteln, so daß graue Körner entstehen. Sog. *trocknes Paar.* GLADSTONE u. TRIBE (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 567; *Chem. N.* **39**, (1879) 254; *Ber.* **12**, (1879) 1473). — 2. Man taucht Zn in eine 1%ige Lsg. von $CuSO_4,5H_2O$, bis diese entfärbt ist, wäscht mit A. und Ae. und trocknet in CO_2. Namentlich für organische Rkk. verwendbar. GLADSTONE u. TRIBE (*Chem. N.* **27**, (1873) 103, 180). — 3. Man schüttelt granuliertes Zn, W., einige Tropfen

H_2SO_4 und 10 ccm 3%ige Lsg. von $CuSO_4,5H_2O$ in einer weithalsigen Stöpselflasche 1 Min. heftig, gießt durch ein Kupferdrahtnetz ab und wäscht mit Wasser. STOCK (*J. Soc. Chem. Ind.* **16**, (1897) 107). — 4. Ueber die Darst. vgl. a. GLADSTONE u. TRIBE (*Chem. N.* **35**, (1877) 121; *Ber.* **10**, (1877) 909); WILLIAMS (*Am. Druggist*; *Chem. N.* **51**, (1885) 283) BLUNT (*Chem. N.* **51**, (1885) 296).

Die Wrkg. ist eine elektrolytische. GLADSTONE u. TRIBE (*J. Chem. Soc.* **35**, (1879) 571; BANCROFT (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 127). Sie ist nach THORPE (*J. Chem. Soc.* **26**, (1873) 541) durch das fein verteilte Cu, nach BARTLETT u. MERRILL durch die B. von CuH_2 bedingt. — Zers. W. bei gewöhnlicher Temp. in sehr geringer Menge. GLADSTONE u. TRIBE (*Proc. Roy. Soc.* **20**, (1872) 218; *Phil. Mag.* [4] **44**, (1872) 73; *Chem. N.* **25**, (1872) 145). — Reduziert NH_2OH,HCl zu NH_4Cl. GLADSTONE u. TRIBE (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 344). Reduziert wss. Nitrat zu NH_3, THORPE, auch Nitrit. E. WAGNER (*J. Pharm. Chim.* [5] **23**, (1891) 5). — Wird durch H_2SO_4, die mit dem 4000-fachen Vol. (gegen 7000 bei reinem Zn) verdünnt ist, angegriffen. GOURDON (*Compt. rend.* **76**, 1250; *J. B.* **1873**, 273). Die Entw. von H aus verd. H_2SO_4 (3.5 : 1000 W.) kann elfmal so groß wie durch Zn werden. GLADSTONE u. TRIBE (*Phil. Mag.* [4] **50**, (1875) 285); GLADSTONE (*Chem. N.* **34**, (1876) 43). — Reduziert $HClO_3$ und ihre Salze zu Chloriden, HClO jedenfalls auch, Jodate zu Jodiden. THORPE. Vgl. a. PELLAGRI (*Ber.* **8**, (1875) 1357). Reduziert $KClO_3$ teilweise, dagegen völlig, wenn sich das Paar durch Einbringen von granuliertem Zn in $CuSO_4$-Lsg., die $KClO_3$ enthält, bildet. TOMMASI (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1005; *Bull. soc. chim.* [3] **29/30**, (1903) 482). Wirkt nicht auf $KClO_4$. ECCLES (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **12**, (1876) 293); *J. Chem. Soc.* **29**, (1876) 856); TOMMASI (*Les Mondes* 11. Sept. 1879; *Monit. scient.* [4] **12**, (1898) I, 182). — Führt As_2O_3 in AsH_3 über. GLADSTONE u. TRIBE. Zers. konz. sd. neutrale Lsgg. von $ZnSO_4$ und $ZnCl_2$. RAOULT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 156). Reduziert Lsgg. von Ferrisalzen schneller und sicherer als Zn, SCHEIDING (*Z. angew. Chem.* **1895**, 79), bei Säurezugabe. MORGAN (*Analyst* **26**, (1901) 225). Reduziert $K_3Fe(CN)_6$ zu $K_4Fe(CN)_6$. THORPE. Fällt Ni und Co aus Chloridlösungen. DEUTSCHE GOLD- U. SILBERSCHEIDEANSTALT VORM. ROESSLER (*D. R.-P.* 45193 (1888)). — Nach Erhitzen in H ist die Wrkg. auf gewisse organische Stoffe größer als die eines elektrischen Stromes aus 100 Grove-Elementen. GLADSTONE u. TRIBE (*J. Chem. Soc.* **31**, (1877) 561; vgl. a. **35**, (1879) 567). — Entwickelt aus Jodoform und Bromoform, nicht aus Chloroform, C_2H_2. Man verwendet Zinkstaub und die Lsg. von CuCl in wss. NH_3. CAZENEUVE (*Compt. rend.* **113**, (1891) 1054; *Bull. soc. chim.* [3] **7**, (1892) 69). Wirkt auf Harnstoff wenig. THORPE. Kondensiert Halogenmethylalkyläther mit Ketonen, Nitrilen und Säureamiden. BÉHAL u. SOMMELET (*D. R.-P.* 180202 (1904)). Spaltet aus Eiweißkörpern, vielleicht durch elektrolytischen O, NH_3 ab. PURVIS u. COURTAULD (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, 441; *C.-B.* **1908**, II, 97). Reduziert Nitrobenzol und Indigo. GLADSTONE u. TRIBE (*Chem. N.* **37**, (1878) 244). — Ueber Wrkgg. auf andere anorganische und organische Stoffe vgl. GLADSTONE u. TRIBE (*a. a. O.*; *Proc. Roy. Soc.* **24**, (1875) 47); *Phil. Mag.* [4] **49**, (1875) 429; **50**, (1875) 204, 285; *J. Chem. Soc.* **26**, (1873) 445, 452, 541, 678, 961; **27**, (1874) 208, 615; **28**, (1875) 182, 822; **33**, (1878) 140; **35**, (1878) 107; **47**, (1885) 448; *Chem. N.* **27**, (1873) 103, 180; **29**, (1874) 117, 212; **31**, (1875) 159; **32**, (1875) 75, 195, 227; **37**, (1878) 68, 245; **38**, (1874) 304; **51**, (1885) 235; *Ber.* **5**, (1872) 1135; **6**, (1873) 1550; **7**, (1874) 364, 741; **8**, (1875) 1180; **11**, (1878) 400, 717).

B. *Kupferzink-Legierungen.* — *Messing, Tombak, Gelbguss, Rotguss, Weissguss*, je nach dem Legierungsverhältnis, auch *mosaisches Gold*. Andere Bezeichnungen weiter unten.

a) *Allgemeines.* — Der *Name* Messing stammt wohl von „massa" (Metallklumpen). GEBR. GRIMM (*Wörterbuch*); DIERGART (*Z. angew. Chem.* **1901**, 1297); B. NEUMANN (*Z. angew. Chem.* **1902**, 511). Nach J. G. DOPPELMAYR (*Hist. Nachr. von den Nürnbergischen Mathematicis u. Künstl.* **1730**, 296) führen ihn viele auf „Missling" zurück, weil dem ersten Darsteller die Verwandlung des Cu in Au durch Galmei mißlungen wäre. O. VOGEL (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1107). Andere Ableitungen bei DIERGART. — Zur *Geschichte* vgl. KARMARSCH (*Gesch. d. Technologie, München* 1872, 283); FRANTZ (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **40**, (1881) 231, 337, 377, 387); REYER (*das.* **42**, (1883) 59, 569); DIERGART; B. NEUMANN; A. PELTZER (*Z. Aach. Geschichtsver.* **30**, (1908)). — Cu tritt in den Legierungen als einatomiges Metall der ersten Gruppe des periodischen Systems auf. PUSCHIN (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 33).

α) *Bildung und Darstellung.* — Bei 0 bis 30% Cu findet sich keine Bildungswärme; bei 30% bis 62% Cu steigt sie bis zu einem Höchstwert von 46 Kal. für 1 g Legierung, bei höherem Gehalt an Cu sinkt sie allmählich. T. J. BAKER (*Proc. Chem. Soc.* **15**, (1899) 195). — 1. Cu und Zn in Pulverform lassen sich, wenn auch schwierig, unter 7500 atm. Druck zu Messing vereinigen. SPRING (*Ber.* **15**, (1882) 595). Sie backen weit unter dem Schmp. zusammen und bilden an der Berührungsstelle eine Messingschicht. SPRING (*Bull. Acad. Belg.* [3] **37**, (1899) 790). Zur Herst. von Dynamobürsten mengt man die Pulver mit C und W. oder einem Bindemittel, preßt in Formen

und erwärmt in einer indifferenten oder reduzierenden Atmosphäre. Gebr. Siemens & Co. (*Engl. P.* 21585 (1906); *Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 576). — 2. Man trägt Cu und Zn in abwechselnden Lagen in einen glühenden hessischen Tiegel ein, bedeckt mit Kohlenstaub und schmilzt. Bethmann (*Dingl.* **151**, (1859) 113). Man erhitzt gleichzeitig ein Gemenge kleiner Stücke der Metalle unter Kohlenstücken. Legierungen mit 60% bis 70% Zn sind schwer gleichförmig zu erhalten. H. Behrens (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig* **1894**, 93). Man fertigt aus einem angefeuchteten Gemisch von 100 g Zinkstaub und 40 g feinem Kohlenpulver erbsengroße Kügelchen, trocknet an der Luft, bringt 14 g in einen Porzellantiegel, streut darauf 6 g Kupferfeilspäne, verschließt den Tiegel und erhitzt 30 Min. kräftig im Hempelschen Gasofen. Ausbeute etwa 10 g nach dem Ausgießen in ein Tonschälchen. Lüpke (*Z. physik.-chem. Unterr.* 6, (1893) 185). Man schmilzt unter brennendem Leuchtgas Zn in einem Tontiegel, der in einem größeren steht, unter Anfüllung des Zwischenraums mit Tiegelstückchen und trägt zuerst das Cu als Legierung, später allein ein. Die zinkreiche Legierung kann im verschlossenen Vakuumrohr durch Zusammenschmelzen der Bestandteile und Schütteln hergestellt werden. Heycock u. Neville (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 419). Zur Herst. kupferreicher Legierungen erzeugt man zuerst durch Eintragen von Cu in geschmolzenes Zn bei möglichst niedriger Temp. eine 50%ige Legierung und fügt dann diese zu geschmolzenem Kupfer. Gautier (*Bull. soc. d'encourag.* [5] **1**, (1896) 1306). Ueber die Darst. vgl. a. Guillet (*Rev. Mét.* 2, (1905) 99). — Fügt man Zn zum (unter einer Boraxdecke, Haas (*Wied. Ann.* 52, (1894) 675)) schmelzenden Cu, Berzelius, so treten einige Explosionen und ein Umherschleudern der M. ein. A. Vogel (*J. prakt. Chem.* 6, (1835) 344). Das Schleudern der M. ist nicht auf hohe Bildungswärmen, sondern auf das Leidenfrost'sche Phänomen zurückzuführen. Haas; Herschkowitsch (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 166). — Nach Guettier (*Monit. ind.* **1848**, Nr. 1261; *Dingl.* **114**, (1849) 206) setzt man das fast bis zu seinem Schmp. erhitzte Zn in Anteilen zu dem möglichst abgekühlten geschmolzenen Cu. — Man bringt sehr fein granuliertes Cu im Gemisch mit NH_4Cl nach und nach unter Rühren zu geschmolzenem Zn. Auf diese Weise werden sehr zinkreiche Legierungen hergestellt. R. H. Weber (*Wied. Ann.* 68, (1899) 711). — Oder man bringt in einen verschlossenen Tiegel zu unterst das Zn, darüber das zerkleinerte Cu (beide mit C gemischt, Bischoff). Immer verbrennt ein Teil des Zinks, nach Bischoff etwa 3%. Der Verlust steigt mit dem Gehalte an Zn und ist bei Legierungen mit 60% bis 70% Zn besonders hoch. Behrens. Ueber Darst. von Messing vgl. a. Sperry (*Brass World, Juni* 1906; *Metall.* 3, (1906) 676); Gurnik (*Das Messingwerk, Wien* 1908). — 3. Setzt man glühendes Cu den Dämpfen von Zn aus, so bildet sich Messing ohne Formänderung des Cu. Zur Herst. von *Lyoneser Tressen* werden Kupferstangen durch Zinkdampf oberflächlich in Messing verwandelt und dann zu Draht ausgezogen. Glüht man eine Kupfermünze über einem Gemenge von Zinkoxyd und Kohlenstaub mäßig, so wird sie zu Messing, ohne Verwischung des Gepräges. — 4. Cu wird mit ZnO und Kohlenstaub geglüht. Bei diesem älteren technischen Verf. wird gerösteter Galmei oder Ofengalmei verwendet. Das so erhaltene Messing, *Arco*, ist unrein, enthält höchstens 30% Zn und wird durch späteres Umschmelzen, auch unter Zugabe von Zn, in *Tafelmessing* verwandelt. Schmilzt man ein Gemenge von Messing und Fe-Abfällen mit Messingschlacken, Steinkohlenpulver und Fe_2O_3, so sammelt sich reines Messing unter der Schlacke. Webb (*Engng., August* **1872**; *Dingl.* 205, (1872) 384). — 5. Aus Cu_2Si und Zink. Lebeau (*Ber. 5. intern. Congr. angew. Chem.* 1903, *Berlin* **1904**, IV, 477); De Chalmot (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 438). — 6. Durch Reduktion von $ZnCl_2$ und CuO mit CaC_2. Von Kügelgen (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 743; *Z. Elektrochem.* 9, (1903) 411); B. Neumann (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 1026). — 7. Aus neutralen, alkal. oder sauren Lsgg. von Cuprisalzen durch Zn. Vgl. S. 761. Taucht man Zn in die Lsg. von $CuSO_4,5H_2O$ in 20 T. W. — in sehr verd. Lsgg. (in konzentrierteren bildet sich das Kupferzinkpaar), Mylius u. Fromm (*Ber.* 27, (1894) 632) —, so sind die zuerst niederfallenden schwarzen Flocken Kupferzink. Bucholz u. Meissner (*N. Tr.* **3**, 2, 87). Vgl. Pettenkofer (*Abh. d. naturw.-techn. Commission bei d. k. bayer. Akad. Wiss.* **1**, 163; *J. B.* **1860**, 183). Man erhält unter Entw. von wenig H einen flockigen schwarzen Ueberzug, der mit etwas basischem Zinksulfat verunreinigtes Messing ist. Nimmt unter dem Druck des Polierstempels gelben Metallglanz an. Schütteln von Zinkstaub mit verd. Lsgg. von Cuprisalzen gibt in wenigen Minuten Messing als schwarzen Nd., der sich leicht auswaschen und unter Borax zusammenschmelzen läßt. Mylius u. Fromm. In alkal. konz. Lsgg. von Cuprisalzen schlägt sich Cu auf dem Zn nieder und legiert sich an den Grenzflächen damit. Mylius u. Fromm (*a. a. O.*, 640). Taucht man Cu in konz. wss. NaOH, in dem Zinkgrau einige Zeit gekocht hat, und erhitzt auf 120° bis 140°, so erhält man einen Tombaküberzug. R. Böttger (*J. B.*

phys. Ver. Frankfurt; Dingl. **241**, (1881) 404). In England wird *unechter Golddraht* bereitet durch Kochen von Kupferdraht, der durch HNO_3 gereinigt ist, mit HCl, Weinstein und einem Gemenge von 1 T. Zn und 12 T. Hg. (*Gilb.* **49**, (1815) 301). — 8. Aus konz. Lsg. von $ZnSO_4$ sehr langsam, schneller bei 100°, wenn man eingetauchtes Kupferblech in Kontakt mit Zinkdraht bringt. RAOULT (*Compt. rend.* **76**, (1873) 156). — 9. Eine Zinkanode in Lsgg. von Cuprisalzen beschlägt sich augenblicklich, noch bei 60 V., mit einer schwarzen Schicht von Kupferzink. MYLIUS u. FROMM (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 163). Der schwarze Nd. am Zinkpol des Daniell-Elements ist Kupferzink; er kann sich nach Erschöpfung des Elements auch am Kupferpol abscheiden. MYLIUS u. FROMM (*Ber.* **27**, (1894) 648). — 10. Aus den Lsgg. von $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ von bestimmter Zus. und Farbe, wenn man die Anode aus Cu an eine Stromquelle von anderer Spannung wie die Anode aus Zn legt und die Kathode, auf der das Messing niedergeschlagen werden soll, durch eine gemeinsame dritte Leitung mit den negativen Polen der Stromquelle verbindet. C. B. JACOBS (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 972; *Science* **22**, (1905) 76). Bei der Elektrolyse eines wss. Gemenges von $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ zwischen Elektroden aus Pb wächst der Gehalt des kathodisch niedergeschlagenen Messings an Zn mit der Stromdichte, wird aber, wenn diese konstant bleibt, nicht durch die Spannung beeinflußt, außer in der Nähe der Zersetzungsspannung des $ZnSO_4$. HOULLEVIGNE (*Compt. rend.* **110**, (1890) 637). Auf dünnen Zwischenleitern erhält man bei kleinen Stromdichten ein zinkarmes Messing. NORDEN (*Z. Elektrochem.* **7**, (1900) 309). Vgl. a. J. STARK (*Wied. Ann.* **66**, (1898) 245). Aus sauren Lsgg. kann Messing in einigermaßen größeren Mengen elektrolytisch nicht erhalten werden, BANCROFT (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **3**, (1903) 92); es fällt, namentlich beim Rühren, 2 bis 3 Stdn. lang in wechselnder Zus., je nach der Stromdichte. BECKET (*ebenda*). — 11. Aus den Cyanid-Lsgg. des Cu und Zn elektrolytisch, wenn durch hohen Gehalt an KCN (z. B. 1 Mol. auf 0.1 Mol. Metallcyanid in n. Sulfat-Lsgg.) die Zersetzungsspannungen beider gleich geworden sind. — Die Konzentration des Elektrolyten an $Cu^{\cdot\cdot}$ und $Zn^{\cdot\cdot}$ muß so gewählt werden, daß die Verschiedenheit der Lösungstensionen der Anodenbestandteile aufgehoben wird, also sich z. B. von der Messinganode 70% Cu und 30% Zn lösen; die Salze müssen komplexe sein; ökonomisch ist es, die höchste Konzentration an $Cu^{\cdot\cdot}$ so niedrig wie möglich zu nehmen. Am einfachsten wird das Bad hergestellt, indem man eine KCN-Lsg. mit der beabsichtigten Fällungs-Stromdichte mehrere Stunden mit Messinganoden elektrolysiert. Statt KCN kann auch die Lsg. von Cupri- und Zinksalzen in wss. KCN genommen werden. Auch in wss. NH_3 und K_2S hat Cu einen hohen elektrolytischen Lösungsdruck. LIVINGSTON u. MORGAN (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1900) 96). Die Zus. des Nd. an der Kathode hängt von der Stromdichte ab, da diese die Polarisation der Elektroden und die D. der Lsg. an ihnen bedingt. S. P. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* **42**, (1887) 387; *Chem. N.* **55**, (1887) 300). Die Stromdichte darf nicht zu hoch sein; bei sehr niedriger wird das Messing reich an Cu, bei 0.3 A./qdm steigt der Gehalt an Zn. Farbe bis 1 A. gegen gelbgrün; mit wachsendem Ueberschusse an KCN sinkt die Stromausbeute stark, für Zn etwas mehr als für Cu; bei 0.001 bis 0.020 A./qcm wird dann weder Cu noch Zn abgeschieden. SPITZER (*Z. Elektrochem.* **11**, (1905) 345). Bei mäßiger Konzentration an KCN darf die Stromdichte nicht zu klein sein, sonst fällt Cu allein. KUNSCHERT (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 374). Kann aus den Lsgg. der Cyanide mit niedrigeren Spannungen als zur Fällung von Zn allein nötig sind, abgeschieden werden. SPITZER; BANCROFT. Die $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen müssen hohen osmotischen Druck, also große Konzentration, das Zn großen Lösungsdruck und niedrigen osmotischen Druck besitzen. MC PHAIL SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **27**, (1905) 540). Die Menge des Cu entspricht dem einwertigen. T. J. BAKER sen. u. jun. (*Chem. N.* **80**, (1899) 37). Man nimmt getrennte Anoden aus Cu und Zn und gibt ihnen verschiedene Spannungen (vgl. vorher), JACOBS; dadurch, daß man in ihren Stromkreis verschiedene Widerstände einschaltet. COWPER-COLES (*Engl. P.* 19411 (1906); *Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 521; *Am. P.* 898189 (1907); *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 423). Man zers. eine Lsg.

von 2 g $CuSO_4,5H_2O$, 14 g $ZnSO_4,7H_2O$ und 20 g KCN in 464 ccm W. mit Messinganode durch zwei Bunsen-Elemente. R. BÖTTGER. Für Ueberzüge von Messing auf Al elektrolysiert man eine Lsg. von 680 g $CuCO_3$, 28 g $ZnCO_3$, 450 g NH_3 und 450 g KCN in 4.5 l W. bei 3 V. und 25 A. mit Messinganode. CROUCHER (*Engl. P.* 13182 (1903)). Als Bad dient die Lsg. von 50 g $Cu(C_2H_3O_2)_2,2H_2O$, 25 g $ZnCl_2$, 250 g $Na_2SO_3,7H_2O$, 35 g $(NH_4)_2CO_3$ und 110 g KCN in 3 l Wasser. NAMRIAS (*Monit. scient.* [4] **18**, (1904) II, 487). Eine Lsg. von Cupri- und Zinksalz, die KCN und Ammoniumtartrat enthält, scheidet etwas über 0° an der Kathode eine silberweiße Legierung ab. WALENN (*Phil. Mag.* [4] **41**, (1871) 41; *Chem. N.* **35**, (1877) 154). Mit dieser Legierung ist vielleicht das von PRAT (*Chem. N.* **35**, (1877) 137) *Lavoesium* genannte Metall identisch, dessen kristallisierbare farblose Salze mit KOH einen weißen, im Ueberschuß unl. Nd., mit NH_3 einen im Ueberschuß ll. Nd., mit $K_4Fe(CN)_6$ einen rosenfarbenen Nd., mit H_2S eine braune Färbung, dann einen rehbraunen Nd., mit Gerbsäure einen gelbgrünen Nd. geben sollen, und dessen Spektrum mehrere charakteristische Linien hat, die mit denen des Cu zusammenfallen. WALENN. Sollen die cyanidhaltigen Bäder gute Ueberzüge geben, so müssen sie durch Abkochen oder Durcharbeiten durch den Strom gealtert werden. Statt dessen kann man dem Bade $SnCl_2$ (2 % des verwendeten Grünspans) zusetzen und den entstehenden Nd. aufrühren. F. PETERS (*Metallotechn. Rev.* **3**, (1898) 241). Einzelvorschriften für elektrolytische Messingbäder z. B. bei LANGBEIN (*Handb. d. elektrolyt. Metallndd.*, 5. Aufl., *Leipzig* **1903**, 322); F. PETERS (*Elektrometall. u. Galvanotechn.*, *Wien* 1900, 2, 269). — 12. Elektrolytisch aus der alkoh. Lsg. von $ZnCl_2$ und $CuCl_2$ oder durch Elektrolyse von Methyl- oder Aethylalkohol, der 1 % oder mehr HCl enthält, mit Anoden aus Zn und aus Kupfer. O. MEYER (*Am. P.* 902755; *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 511). — 13. Man elektrolysiert eine Lsg. von $CuCl_2$ in geschmolzenem $ZnCl_2$ mit einer Kathode aus geschmolzenem Zink. R. LORENZ (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 91).

β) *Konstitution.* — Alle Legierungen sind feste Lsgg. Die mkr. Unters. ergibt das Vorhandensein von 6 festen Phasen: α mit 100 % bis 71 % (flüssig 100 % bis 63 %) Cu, β mit 64 % bis 45 % (flüssig 63 % bis 40 %) Cu, γ mit 40 % bis 31 % (flüssig 40 % bis 19 %) Cu, δ mit 30 % bis 23 % (flüssig 19 % bis 12 %) Cu, ε mit 19 % bis 13 % (flüssig 12 % bis 2 %) Cu, η mit 2.5 % bis 0 % (flüssig 2 % bis 0 %) Cu. Die ausgesprochene Sprödigkeit und die glänzende Farbe der Legierungen mit etwa 31 % Cu stehen in solchem Gegensatz zu anderen weißen Kristallen der Reihe γ, daß man sie für eine Verb. $CuZn_2$ gehalten hat. Die Phase δ ist sehr unbeständig nach γ und ε hin. SHEPHERD (*J. Phys. Chem.* 8, (1904) 421). Für Legierungen mit 60 % Cu konnten die Ansichten SHEPHERD's bestätigt werden. BENGOUGH u. HUDSON (*J. Soc. Chem. Ind.* 27, (1908) 43, 654). Die festen Lsgg. der bei 400° angelassenen Legierungen ergeben nach den Untersuchungen SHEPHERD's bei 100 % bis 64 % Cu homogene α-Kristalle; diese sind bei 64 % bis 53.5 % Cu durch die Hauptmasse β zerstreut; bei 53.5 % bis 51 % Cu hat man eine feste Lsg. von reinem β; bei 51 % bis 40 % Cu scheiden sich aus der Lsg. β Kristalle von γ aus, während letzteres homogen in den Legierungen mit 40 % bis 31 % Cu vorhanden ist; bei 31 % bis 20 % Cu enthält die feste Lsg. ε einige γ-Kristalle, bei 20 % bis 12 % Cu ist sie rein; bei 12 % bis 2.5 % Cu liegen homogene Gemische von ε- und η-Kristallen vor, bei 2.5 % bis 0 % Cu überwiegen η-Kristalle. LINCOLN, KLEIN u. HOWE (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 501). Die Legierungen mit 100 % bis 71 % Cu bestehen ausschließlich aus α bei allen Graden der Abkühlung. Die mit 71 % bis 64 % Cu scheiden zunächst bis 890° α ab, dann ein Gemenge von α und β; bei sehr langsamem Abkühlen wird β von dem zuerst ausgeschiedenen α wieder gelöst, sodaß sich nur α abscheidet. Anlassen über 890° führt zur Abscheidung von β (das Messing *verbrennt*). Die Legierungen mit 64 % bis 63 % Cu bestehen immer aus einem Gemenge von α und β. Bei 63 % bis 53.5 % Cu scheidet sich zuerst β, dann ein Gemenge ab. Läßt man bis 890° an und kühlt dann schnell ab, so erhält man nur β. Die Legierungen mit 53.5 % bis 51 % Cu bestehen immer aus β, das beim Gießen keine dendritische Natur zeigt und sich beim Anlassen nicht verzwillingt. β allein bleibt in den Legierungen mit 51 % bis 40 % Cu nur bei hohen Tempp., während bei niedrigen ein Gemenge mit γ sich ausscheidet. HUDSON (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, (1906) 503). — Außer den 6 Arten Mischkristallen existiert (vgl. a. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 429) die Verb. Cu_2Zn_3, Schmp. etwa 830°, so gut wie sicher, Cu_2Zn möglicherweise. Für die Existenz von Cu_2Zn_3, das an der B. der Mischkristalle vom Typus γ beteiligt ist, spricht auch die Abnormalität der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. unter γ[9])) in dieser Gegend. Der Annahme von Cu_2Zn widerspricht das Schmelzdiagramm nicht. Die Verbb. CuZn

$CuZn_2$, $CuZn_3$, $CuZn_4$ und $CuZn_6$ existieren nach den thermisch-metallographischen Befunden nicht. V. E. TAFEL (*Metall.* 5, (1908) 349, 375). Aus der Einw. von Zn auf Cu_2Si (vgl. Darst. (5)) folgt, daß die Verb., die am meisten Cu enthält, eine nicht weit von der Formel Cu_2Zn abweichende Zus. hat. DE CHALMOT. Zwischen 76 % und 63 % Cu zeigen die Legierungen (entgegen Cu) einen ständig steigenden Angriff durch O, sodaß eine besondere Verb. (Cu_2Zn) anzunehmen ist. JORDIS u. ROSENHAUPT (*Z. angew. Chem.* 21, (1908) 62). Das Schmelzdiagramm hat Knickpunkte bei 32.6 % Cu ($CuZn_2$), 49.5 % Cu (CuZn) und 54.6 % Cu (Lücke in der Reihe der Mischkristalle von CuZn und Cu). Die Mengen des Cu in den beiden ersten Fällen sind größer als den Formeln entspricht, weil vielleicht in der geschmolzenen Legierung das Dissoziations-Gleichgewicht $Cu_xZn_y \gtrless xCu + yZn$ besteht und das freie Zn nur bei Ggw. eines gewissen Ueberschusses an Cu verschwindet. Auch die Kurve der Fällbarkeit des Cu aus seinen Lsgg. durch die Legierungen und die der Löslichkeit der Legierungen in Säuren (vgl. unter δ)) hat Knickpunkte bei 41 % bis 45 % und 60 % bis 62 % Cu. SACKUR, z. T. gemeinsam mit MAUZ u. A. SIEMENS (*Ber.* 38, (1905) 2186). Der Verb. $CuZn_2$ entspricht ein Maximum der Bildungswärme (10143 cal. auf 1 g-Mol., 52.5 cal. auf 1 g); ein zweites kleineres Maximum (45 cal. auf 1 g Legierung) liegt bei etwa CuZn. Legierungen mit weniger als 32 % und mehr als 50 % Cu zeigen stetig abnehmende Bildungswärmen. T. J. BAKER (*Proc. Roy. Soc.* 68, (1901) 9; *Chem. N.* 83, (1901) 49; *Z. physik. Chem.* 38, (1901) 630). Vgl. auch BAKER (*Proc. Chem. Soc.* 15, (1899) 195; *Chem. N.* 80, (1899) 253). Das Maximum der positiven Verbindungswärme liegt bei etwa 38 % Cu (nahe Cu_2Zn_3). Vorher steigt die Kurve schnell an von einem negativen Maximum bei etwa 16 % Cu (der Nullpunkt entspricht etwa 23 % Cu), nachher fällt sie allmählich, bis bei etwa 90 % Cu die Verbindungswärme sich wieder Null nähert. GALT (*Rep. Brit. Assoc.* 1898; *Proc. Roy. Soc. Edinb.* 1899; *Phil. Mag.* [5] 49, (1900) 408). GALT und BAKER haben die Verbindungswärmen als Unterschied der Reaktionswärmen beim Lösen der Gemenge und der Legierungen angesehen. Dies bedarf einer Korrektur, da die Rkk. nicht dieselben sind, vielmehr das Gemenge mehr NH_3 und weniger HNO_2 gibt als die Legierung. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [5] 50, 231; *J. B.* 1900, 481). Die Legierungswärme ist für 43.21 und 72.07 Mol.-% Zn so gering, daß sie nur wenig die Versuchsfehler übersteigt. HERSCHKOWITSCH. Cu_2Zn_3 dürfte nach dem Diagramm von SHEPHERD als Verb. aufzufassen sein; der Schluß aus dem Minimum der elektrischen Leitfähigkeit auf die Verb. Cu_2Zn ist unzulässig, das Maximum in der Mitte deutet auf eine Verb., deren Formel noch fraglich ist. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* 51, (1906) 420). Die Kontraktion und die Sprödigkeit besitzen Maxima bei Zus. der Legierungen, die Cu_2Zn_3 und $CuZn_2$ entsprechen. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [4] 30, (1873) 351). Die Existenz von Cu_2Zn ist sehr wahrscheinlich, weil die Legierungen in der Nähe von 34 % Zn ein Maximum des spezifischen Widerstandes und ein Minimum des Temperaturkoeffizienten haben. HAAS (*Der spezif. Leitungswiderst. und der Temperaturkoeff. der Kupfer-Zink-Legier., Dissert., Marburg* 1894, 26; *Wied. Ann.* 52, (1894) 673). Aehnliches ergibt sich aus den Untersuchungen von MATTHIESSEN u. VOGT (*Pogg.* 122, (1864) 19). Ein zweites Maximum des elektrischen Widerstandes und eine Unregelmäßigkeit in der D. liegt in der Nähe von 50 % Zn. R. H. WEBER (*Wied. Ann.* 68, (1898) 711). Der der Grenzkonzentration einer festen Lsg. entsprechende Knick des Härtediagramms liegt ebenfalls bei 35 % Zn. KURNAKOFF u. ŽEMČUŽNY (*Z. anorg. Chem.* 60, (1908) 4). Das Maximum des elektrischen Widerstandes entspricht keiner chemischen Verb., wohl aber die bei 50.6 % Zn auftretende scharf nach unten gerichtete Spitze des Kurvenzuges der Verb. CuZn; ihr entspricht auch eine scharf nach oben zeigende Spitze der Kurve der Temperaturkoeffizienten. LIEBENOW (*Z. Elektrochem.* 4, (1897) 219). $CuZn_2$ läßt sich isolieren, LE CHATELIER (*Compt. rend.* 120, (1895) 835)

[Näheres siehe unter b]. Die Existenz wird dadurch bewiesen, daß bei abnehmendem Gehalt an Cu bei ca. 34 % Cu eine plötzliche Steigerung der EMK. stattfindet, LAURIE (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 104); HERSCHKOWITSCH (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 142). Die Methode gestattet nicht, eine zweite Verb., auch wenn sie bestehen würde, nachzuweisen. HERSCHKOWITSCH. Nach mkr. Untersuchungen existiert die harte und spröde Verb. $CuZn_2$ (67.3 % Zn) jedenfalls, die hämmerbare Cu_2Zn (35 % Zn) vielleicht. Die Legierungen mit 0 % bis 34.5 % Zn bestehen aus isomorphen Mischungen von Cu und Cu_2Zn, die mit 34.5 % bis 67.3 % Zn aus Mischungen wechselnder Mengen von Cu_2Zn und $CuZn_2$. CHARPY (*Compt. rend.* **122**, (1896) 564, 670; vgl. a. **121**, (1895) 494). Der Punkt, an dem sich der langsamer und der schnell fallende Zweig der Schmelzpunktkurve treffen, entspricht etwa der Verb. $CuZn_2$. CHARPY (*Bull. soc. d'encourag.* **95**, bzw. [5] **1**, (1896) 230). Die Kurve der beginnenden Erstarrung (s. a. unter γ^7)) ergibt die Verbb. CuZn, $CuZn_2$, $CuZn_3$. Bei 100 % bis 63 % Cu und 1082° bis 908° scheidet sich Cu ab, bei 71 % bis 63 % Cu und 892° eine eutektische Legierung mit 63 % Cu (Lsg. von Cu in CuZn), bei 63 % bis 18 % Cu und 892° bis 680° CuZn und $CuZn_2$. Ein zweites Eutektikum liegt bei 680° und 28 % bis 18 % Cu, ein drittes bei etwa 590° und 25 % bis 10 % Cu, ein viertes bei 419° und 14.3 % bis 2 % Cu. ROBERTS-AUSTEN (*Fourth Rep. Alloys Research Committee; Proc. Inst. Mech. Eng.* **1897**, 31; *Engng.* **63**, (1907) 222, 253). Die Umwandlungspunkte entsprechen den Verbb. Cu_2Zn, CuZn (?), $CuZn_2$, $CuZn_4$, von denen letztere durch h. wss. KOH nicht angreifbar ist. Die Legierungen weisen bei 0 bis 33 % Zn Dendriten auf, welche die ganze M. einnehmen und wahrscheinlich aus isomorphen Mischungen bestehen. Bei 33 % bis 45 % Zn treten krummlinig begrenzte Kristallite in einer aus kleinen Kristallen bestehenden, aber nicht zerlegbaren M. auf. Bis 67 % Zn erscheinen in den Legierungen gelbe kristallinische Körner, die durch eine weiße Legierung zusammengekittet und mit weißen Kristallen besät sind. Die Legierungen mit 67 % bis 80 % Zn haben weiße Kristallite der Verb. $CuZn_4$ in einem Eutektikum, die mit höherem Gehalt an Zn runde Kristallite in einer nicht zerlegbaren M., die wahrscheinlich Zn ist. CHARPY (*Bull. soc. d'encourag.* **96**, bzw. [5] **2**, (1897) 412; vgl. a. [5] **1**, (1896) 181). Die Aenderungen des Gefüges und die Schwankungen der Härte weisen auf das Vorhandensein von CuZn, $CuZn_2$, $CuZn_4$ hin. Auf Schliffen der Legierungen mit 51 %, 67 % und 80 % Zn hält es schwer, gute Aetzfiguren zu erzielen; der Farbenunterschied von Kristallen und Grundmasse gleicht sich aus. Näheres und über die Härte siehe unter γ). BEHRENS. Die Kurve der EMKK. in n. $ZnSO_4$-Lsg. zeigt Knickpunkte bei verschiedenen Gehalten an Zn, die den Verbb. Cu_2Zn, CuZn, $CuZn_2$ und $CuZn_6$ entsprechen. PUSCHIN (*Ber. Petersb. Polyt. Inst.* **1906**; *Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 28). Ueber die Konstitution vgl. a. J. JACOBSEN (*Bull. soc. chim. Belg.* **20**, (1906) 214). — Ueber den Einfluß von Beimengungen vgl. a. unter Cu und den betreffenden Metallen.

γ) *Physikalische Eigenschaften.* γ^1) *Mikrostruktur.* — Die Legierungen mit 97 % bis 27 % Cu kristallisieren bei teilweisem Erstarren und beim Abgießen des fl. gebliebenen Anteils regulär; die Kristalle haben dieselbe Zus. wie das Flüssige. Besonders gut kristallisiert eine Legierung mit 5 % bis 6 % Zn. STORER (*Mem. Am. Acad.* [2] **8**, 27; *J. B.* **1860**, 192). Von 100 % bis 70 % Cu haben Gußstücke dendritische Struktur, angelassene erhalten durch das Aetzen unregelmäßige Vertiefungen. SHEPHERD. Die bei Gehalten von 100 % bis 65 % Cu auftretenden baumartig (häufig rechtwinklig) verzweigten Nadeln weichen bei längerem Erhitzen unter dem Schmp. Oktaedern. CHARPY. (Vgl. a. unten β)). — Die meisten Legierungen kristallisieren leicht, wenn sie in angewärmte Holzkohle gegossen und mit glühender Kohle überdeckt werden; Umschmelzen unter KCN ist unzweckmäßig. Von 100 % bis 92 % Cu herrschen auf kristallisierten Flächen gut ausgebildete Würfel vor, auf geätzten Schliffen erscheint ein unregelmäßiges Netzwerk, dessen Fäden mit steigendem Gehalt an Zn dicker werden und aus einem weißen Mittelfaden und zwei gelblichen Säumen bestehen, die durch wss. NH_3 und alkal. Lsg. von Cu stärker angegriffen werden. Bei 90 % bis 80 % Cu verästeln sich die kupferreichen Kristalle,

die Zwischensubstanz nimmt allmählich mehr Raum ein, wird gelber und erhält einen verwaschenen Mittelfaden. Bei 80 % bis 60 % Cu lassen geätzte Durchschnitte der Kristalle, die verwickelte Gruppen bilden, ein feinkörniges Gefüge erkennen. Letzteres zeigt auch die lebhaft gelb gefärbte Zwischensubstanz, die sich in Volumen und Beschaffenheit den Kristallen nähert. BEHRENS. Bei weniger als 65 % Cu erhalten die Kristallite, deren Menge immer kleiner wird, abgerundete Ecken und sind nicht mehr verzweigt. CHARPY. Bei 60 % bis 50 % Cu werden die Kristallreihen immer dünner und spärlicher, bis von dem gestrickten Gefüge nichts mehr übrig bleibt. Legierungen mit 50 % Cu haben auf geätzten Flächen Seidenglanz wie kristallinisches Cu und bei 100facher Vergrößerung denselben Aufbau aus sehr kleinen reihenweise angeordneten Würfeln. BEHRENS. Bei 58 % bis 43 % Cu zeigt sich (am stärksten bei 50 %) Neigung zur B. von Fasern, die aus aufeinander sitzenden Oktaedern bestehen. STORER. Legierungen mit 52 % Cu weichen von allen übrigen dadurch ab, daß sie nach dem Anlassen bei Temperaturen über 400°, vielleicht auch bei niedrigeren Temperaturen, vollkommen gleichmäßig im Gefüge sind. SHEPHERD. Die Legierung mit 40 % Cu ist etwas bröcklig und weist auf geschliffenen Flächen nach Aetzung mit wss. NH_3 ein krummliniges unregelmäßiges graues Netzwerk auf gleichförmig gelbem Grunde auf. Die Legierung mit 32.8 % Cu zeigt nach Aetzung mit verd. H_2SO_4 teils glatte Stellen, teils sehr kleine Würfel, teils unregelmäßige Polygone. Die Kristallisationsfähigkeit verschwindet fast ganz. Sinkt der Gehalt an Cu unter 30 %, so tritt sie wieder hervor. Essigsäure und NH_3 legen ein langmaschiges Netzwerk von ungleichachsigen Kristallen bloß. BEHRENS. — Legierungen mit weniger als 55 % Cu bestehen aus polygonalen Blättern, die sich um Kristallisationspunkte anordnen; bei 33 % Cu erscheint die Legierung homogen, liefert aber bei Einw. von wss. KOH noch schlecht ausgebildete Kristalle. CHARPY. Von 25 % bis 10 % Cu wird die Kristallisation immer mehr regulär. Das Weißmessing mit 20 % Cu gibt mit seinem feinem Netzwerk und seinen plumpen Kreuzen getreu das Gefüge von Rotmessing mit 92 % Cu wieder, das gestrickte Kristallgewebe der Legierung mit 10 % Cu das Gefüge des Gelbmessings mit 70 % Cu. BEHRENS. — Die zinkreichen weißen Legierungen kristallisieren schwierig und gehen gern aus dem fl. in einen breiigen Zustand über. STORER. Legierungen mit 31 % Cu zeigen eigenartige Risse entlang gewisser scharfer Linien; nach dem Anlassen erkennt man ein eutektisches Gemisch. Das Gefüge der gegossenen und angelassenen Stücke wird erst gleich von 12 % Cu an abwärts. In den Legierungen mit 2.5 % bis 0 % Cu zeigen sich hin und wieder eigenartige Kristalle (von allotropem Zn?). SHEPHERD. Schon geringe Aenderungen in der Zeit und der Temp. des Anlassens ändern die Regelmäßigkeit der Struktur und der einzelnen Kristalle vollständig. COCKING (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, (1906) 504). — Farbige nach Angriff durch H_2O_2-haltiges sd. wss. NaOH erhaltene Mikrophotographie bei RÉVILLON u. BEAUVERIE (*Rev. Mét.* **5**, (1908) 885).

γ^2) *Bruch.* — Der fasrige Bruch des Cu wird bei Legierungen mit 97.8 % Cu blasig, bei 73.2 % erdig, bei 54.8 % grobkörnig, bei 43.3 % feinkörnig, bei 41.3 % glasig und muschlig, von 22.1 % an abwärts feinkörnig. SHEPHERD; ROBERTS-AUSTEN. Der Bruch ist bei 90.72 % Cu grobkörnig, wird bei 89.80 % Cu feinkörnig, bei 85.40 % feinfaserig, bei 49.47 % grobkörnig, bei 31.52 % muschlig, z. T. körnig, bei 25.39 % feinkörnig. MALLET (*Dingl.* 85, (1842) 378). Die Legierungen mit 30 % bis 40 % Cu haben unebenen, nicht kristallinischen Bruch. MAEY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 301). Der Bruch ist bis herab zu 66 % Cu feinkörnig, weil er im Innern der durch die Verunreinigungen zusammengekitteten Kristalle erfolgt; dies hört über 200° auf. Die Legierung mit 33 % Cu hat muschligen Bruch. CHARPY.

γ^3) *Dichte.* — Die Legierungen entstehen unter Kontraktion mit einem Maximum bei Cu_2Zn_3 und $CuZn_2$. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 351; *J. B.* **1874**, 1075). Vgl. a. LEDEBUR (*Verarb. der Metalle auf mechan. Wege* **1877**, 96).

Die Dichte sinkt im allgemeinen mit abnehmendem Gehalte an Cu. Im einzelnen nach SHEPHERD:

% Cu	100	97.8	92.3	90.5	73.2	71.2	69.7	66.2	63.4	60.9	58.5
D.	8.874	8.791	8.746	8.773	8.465	8.444	8.384	8.371	8.411	8.405	8.363

% Cu	55.1	54.8	49.6	48.9	43.3	41.3	38.3	36.6	35.6	32.9	29.2
D.	8.283	8.301	8.291	8.216	8.035	8.061	7.982	7.974	7.966	7.811	7.766

% Cu	22.1	20.8	17.4	14.1	12.1	10.3	7.2	4.3
D.	7.416	7.418	7.225	7.163	7.238	7.253	7.131	7.108

$D._{17}^{17}$ nach R. H. WEBER:

% Cu	100	88.67	78.53	66.53	51.50	50.85	41.97	25.95	9.74	7.21	0
D.	8.997	8.700	8.573	8.444	8.251	8.235	8.128	7.744	7.272	7.214	7.024

$D._{4}^{10 \text{ bis } 20}$ nach MAEY (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 291):

% Zn	0	19.8	52.4	53.5	61.4	63.7	65.4	67.1	67.8	68.4
D.	8.862	8.459	8.149	8.143	7.976	7.951	7.904	7.873	7.878	7.833

% Zn	76.4	85.0	87.9	94.1	100
D.	7.714	7.595	7.481	7.311	7.087

Aeltere Angaben, die im allgemeinen niedriger sind, bei MALLET. Ueber die D. einzelner Verbb. oder nach einfachen At.-Verhältnissen zusammengesetzter Legierungen siehe unter b). Gußstücke nehmen von außen nach innen beträchtlich an D. ab, meist um 4%, vereinzelt um 6% des mittleren Werts. Blech und Draht zeigen, wenn sie stark sind, Schwankungen der D. unter 1%, dünne dagegen in den Grenzen der Beobachtungsfehler liegende. R. HENNIG (*Wied. Ann.* **27**, (1886) 325). Die D. wird durch mechanische Bearbeitung erhöht, durch Abschrecken und namentlich durch Anlassen teilweise wieder erniedrigt. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 351; *J. B.* **1874**, 1075). — *Spezifische Volumina* nach MAEY:

% Zn	0	9.3	10.2	11.4	12.7	14.6	19.8	20.4	25.4
v	0.1120	0.1162	0.1162	0.1158	0.1165	0.1164	0.1182	0.1184	0.1191

% Zn	33.8	52.4	53.5	61.4	63.4	65.4	67.1	67.8	68.4
v	0.1205	0.1227	0.1228	0.1254	0.1258	0.1265	0.1270	0.1270	0.1277

% Zn	76.4	85.0	87.9	94.1	100
v	0.1296	0.1296	0.1330	0.1337	0.1411

Ueber den Einfluß des *Atomvolumens* von Cu und Zn auf die physikalischen Eigenschaften der Legierung vgl. ROBERTS-AUSTEN.

γ^4) Die *Härte* des Cu (3.1) nimmt durch Zusatz von Zn bis 40% nicht merklich zu und zeigt keine Unterschiede bei den Kristallen und der Zwischensubstanz. Sie steigt dann sehr langsam bis 50% Zn, hierauf schnell, so daß sie bei 60% Zn 4.1 wird, weiter (4.5) bis 67.2% Zn($CuZn_2$) und geht nun zurück auf 3.1 bei 70% Zn. BEHRENS. Die Härte steigt mit zunehmendem Gehalt an Zn zunächst ungleichmäßig und langsam bis 35% Zn, dann sehr schnell. KURNAKOFF u. ŽEMCŽUŽNY. Aehnlich verläuft die Kurve des Eindringungswiderstandes für Legierungen, die bei 700° ausgeglüht sind. CHARPY. Härtegrad eines Messings mit 66.7% Cu 107 (wie Flußspat, wogegen Weichkupfer den Härtegrad 95 hat). AUERBACH (*Ann. Phys.* [4] **3**, (1900) 108). Härte gepreßt 12, nicht gepreßt 26; bei Hartmessing 20 bis 25 bzw. 35 bis 40, in einer anderen Probe 30 bzw. 35 (Cu dagegen 6 bzw. 14 bis 20). J. F. SPRINGER (*Iron Age*, 26. Aug. **1908**; *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 422). Setzt man die Härte des Gußeisens = 1000, so ist die des Kupferzinks nach CALVERT u. JOHNSON [(a); die Zahlen unter (b) umgerechnet auf Cu = 51 durch KURNAKOFF u. ŽEMCŽUŽNY]:

% Zn	0	17.05	20.44	25.52	33.94	50.68
a	301.0	427.08	468.75	468.75	472.92	604.17
b	51	72	79	79	80	102

Die nach der Methode von BRINELL bestimmte Härte ist nach KURDJUMOFF (*Monographie über die Kupfer-Zinklegierungen* (russisch), 409, 425) bei gegossenem Metall (a) und bei 690° geglühtem (b):

% Zn	0	5.22	10.29	15.61	20.43	25.60	30.36	35.56	40.62	45.20
a	51	54	61	58	71	72	71	80	118	151
b	42	49			52	46	51	49	74	107

Am härtesten ist ein Kupferzink mit 25.39 % Cu. Setzt man dieses Maximum = 1, so ist (in reziproken Werten) bei

% Cu	100	90.72	89.80	88.60	87.30	85.40	83.02	79.65	74.58	66.18	49.47
Härte	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13	12

% Cu	32.85	31.52	30.30	29.17	28.12	27.10	26.24	25.39	24.50	19.65	16.36	0
Härte	10	5	6	7	3	9	8	1	2	4	11	23

Mallet. Die Legierungen mit 60 % bis 70 % Zn sind viel härter als Cu, Zn und gewöhnliches Messing. Maey. — Die Härte wird erhöht durch 2 % bis 3 % Sn. Karsten, Bolton (*Engineer* **102**, (1906) 485); durch kleine Mengen Fe. Dick (*Dingl.* 250, (1883) 30); durch Al, Morin (*Armengaud's Gén. industr.*, Okt. 1866, 220; *J. B.* **1866**, 842); durch Mengen bis 1 % Cd nur sehr wenig, Portevin (*Rev. Mét.* 4, (1907) 389), Sperry (*Brass World*; *Mechan. Eng.* **19**, (1907) 746). Vgl. a. die ternären Legierungen.

γ^5) *Festigkeit, Dehnbarkeit und Elastizität.* — Die Bruchfestigkeit des Cu wird durch Zusatz von Zn erhöht, erreicht ein Maximum bei etwa 43 % Zn und fällt danach schnell ab. Ebenso wächst die Verlängerung vor dem Zerreißen zunächst mit wachsendem Gehalt an Zn, geht bei 30 % Zn durch ein Maximum und vermindert sich dann schnell. Umgekehrt verhält sich die Striktion. Im einzelnen:

	% Cu	100	90	80	70	60	50
hartgezogen:	Festigkeit	34	37	42	50	57	10
	Verlängerung %	0	0	0	0	0	0
völlig angelassen	Festigkeit	21	24	25	31	37	9
	Verlängerung %	33	37	42	66	39	2

Charpy (*Compt. rend.* **121**, (1895) 496; *Bull. soc. d'encourag.* **95**, (1896) 199). Die Festigkeit des Cu wird durch Zusatz von Zn zuerst verschieden beeinflußt, erreicht bei 41.1 % Zn (40 % Zn bei gegossenem Messing, Roberts-Austen) ein Maximum, sinkt bis 66.2 % Zn, steigt bis 77.6 % Zn, sinkt darauf zunächst und steigt dann wieder bis 88.8 % Zn. Die Dehnbarkeit wächst zunächst und nimmt dann wieder ab, bleibt aber bis etwa 39 % Zn noch über der des Cu, während sie bei größerem Gehalt an Zn kleiner als die des Cu wird. Im einzelnen:

% Cu	100.0	97.8	90.5	73.2	71.2	69.7	66.2	63.4	60.9	58.5
Zugfestigkeit kg/qcm	1954	1915		2220	2145	1977	2657	3394	2887	3547
Relative Dehnbarkeit	30.8	118.9	169.1	88.7	77.8	48.1	72.8	60.6	49.0	12.1

% Cu	55.1	54.8	49.6	48.9	47.5	43.3	41.3	38.3	36.6	35.6
Zugfestigkeit kg/qcm	3113	3263	2179	1831	0.26	683	262	217	187	169
Relative Dehnbarkeit	19.5	7.4	3.1	0.36	1698	0.02	0.01	0.02	0.006	0.11

% Cu	32.9	29.2	22.1	20.8	17.4	14.1	12.1	10.3	7.2	4.3
Zugfestigkeit kg/qcm	125	450	492	633	376	598	873	1016	749	1270
Relative Dehnbarkeit	0.005	0.009	0.004	0.002	0.003	0.004	0.009	0.1	8.04	0.84

Shepherd. Die festeste Legierung besteht fast vollständig aus dem Eutektikum Cu-CuZn mit 63 % Cu. Roberts-Austen. Zum Zerreißen einer 1 Quadratzoll dicken Stange sind nötig x engl. t, und die Dehnbarkeit y bei 15.5° ist nach Roberts-Austen:

% Cu	100	90.72	89.80	88.60	87.30	85.40	83.02	79.65	74.58	66.18	49.47	32.85
x	24.6	12.1	11.5	12.8	13.2	14.1	13.7	14.7	13.1	12.5	9.2	19.3
y	8	6	4	2	9	5	11	7	10	3	12	1

% Cu	31.52	30.30	29.17	28.12	27.10	26.24	25.39	24.50	19.65	16.36	0
x	2.1	2.2	0.7	3.2	0.9	0.8	5.9	3.1	1.9	1.8	15.2

— Die Festigkeit von Messing wächst durch Anlassen und mechanische Bearbeitung. Roberts-Austen. Sie nimmt mit zunehmender Temp. ab, Unwin (*Dingl.* **276**, (1890) 477); und zwar bei 67 % Cu von 62 auf 32 bei 540°, auf 26.5 bei 930°. Charpy (*Compt. rend.* **116**, (1893) 1131). Durch niedrige Anlaßtemperatur wird bei Muntzmetall mit 60 % Cu (weniger durch Aenderung des Verhältnisses der α- zur β-Phase als durch die der Grobheit der kristallinischen Struktur)

die höchste Zugfestigkeit, durch etwas höhere die größte Dehnbarkeit erreicht, während bei zu hoher beide leiden. Im einzelnen:

Temperaturgrenzen des Anlassens	Höchste Zugfestigkeit in engl. Tonnen pro Quadratzoll	Dehnung in %
0° bis 500°	31 bis 27.5	hart gewalzt 37 bis 50; weich gewalzt 47 bis 65
500° bis 575°	hart gewalzt 26 bis 24	52 bis 60
	weich gewalzt 26 bis 21	55 bis 65
575° bis 790°	hart gewalzt 23.5 bis 22.5	50 bis 57
	weich gewalzt ?	65 bis 72
790° bis 895°	hart gewalzt 23.5 bis 22.5	17 bis 44
	weich gewalzt 21 bis 20	? bis 72

Bengough u. Hudson (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, (1908) 657). — Führt man andere Elemente ein, die eine beschränkte (0.5 % bis 0.7 %) feste Lsg. geben (wie P, Mg, Sb), so verschlechtern sich die mechanischen Eigenschaften, namentlich die Bruchfestigkeit; setzt man Metalle zu, die in größeren Mengen (mehr als 10 %) löslich sind, so werden die Eigenschaften besser und nähern sich denen eines Messings mit anderem Gehalt an Cu. So ist die Bruchfestigkeit einer Legierung aus 70 T. Cu, 26 T. Zn und 4 T. Al 44.8 pro qmm, die einer Legierung aus 70 T. Cu und 30 T. Zn 17, die einer Legierung aus 57 T. Cu und 43 T. Zn aber 32.6. Guillet (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1047). Nimmt man zur Herst. des Messings Cu mit 10 % bis 14 % P, so wird der Guß fester und erhält bessere mechanische Eigenschaften. Tucker (*J. Soc. Chem. Ind.* 25, (1906) 622). Kleine Mengen Fe und Sn erhöhen die Festigkeit. Sperry (*Brass World*, Dez. 1905; *Metall.* **3**, (1906) 227). Kleine Mengen Fe machen zäher. Dick. Vgl. a. Sterrometall unter Cu, Fe und Zn.

Hämmerbarkeit, Streckbarkeit, Weiche und Feinheit des Korns nehmen mit dem Vorwalten des Cu zu; sie sind schwach vorhanden bei ziemlich gleichen Mengen der beiden Metalle und steigen bis zu einem gewissen Grade wieder bei den Legierungen mit überwiegendem Zink. Guettier (*a. a. O.* mit vielen Einzelheiten über die technischen Eigenschaften dieser Legierungen). Sehr wenig Zn vermindert die Dehnbarkeit des Cu in der Kälte nicht, aber bewirkt, daß es beim Schmieden schneller hart und spröde wird und daher öfter ausgeglüht werden muß; aber schon 0.6 % Zn bewirken, daß das Cu beim Schmieden in der Glühhitze Kantenrisse bekommt. Am duktilsten sind die Legierungen mit 84.5 % und 71.5 % Cu; die mit 50 % Cu erhält beim Walzen Risse; am sprödesten sind die mit 29.5 % und 23 % Kupfer. Karsten. Die Sprödigkeit tritt bei 55 % Cu auf und nimmt dann mit abnehmendem Gehalt der Legierungen an Cu sehr stark zu, so daß die weniger als 50 % Cu enthaltenden beim kleinsten Schlag zerbrechen. Charpy. Die Legierungen von 31.52 % bis 0 % Cu sind mehr oder weniger spröde. Mallet. Die Legierungen mit 60 % bis 70 % Zn sind sehr spröde. Maey. Legierungen mit mehr als 49 % Zn sind sehr zerbrechlich, weil sie die Phase γ enthalten. Hudson. Vgl. a. Karmarsch (*Polyt. C.-B.* **1848**, 1470; *Mitt. Hannov. Gew.-Ver.* **1859**, 137). Die Streckbarkeit des Cu wird durch Zusatz von 0 % bis 8 % Zn kaum verändert, während sie zwischen 10 % und 20 % Zn merklich abnimmt. Noch mehr gilt dies von der Biegsamkeit. Grobkristallinisches Messing mit 20 % bis 40 % Zn ist steif und brüchig, durch Umschmelzen und schnelles Erstarren feinkristallinisch gemachtes bei gewöhnlicher Temperatur hämmerbar und walzbar. Beim Walzen werden diese Legierungen steif und federnd, so daß sie für andauernde Bearbeitung öfter angelassen werden müssen. Am leichtesten sind sie bei etwa 150° zu bearbeiten; bei höherer Temp. (vor dem sichtbaren Glühen) sind sie sehr spröde. Messing mit 40 % bis 50 % Zn ist, wohl wegen Vorherrschens der Verb. CuZn, bei Rotglut streckbar. Durch Schmieden und durch Heißwalzen wird Hämmerbarkeit, Biegsamkeit und Bearbeitbarkeit mit schneidenden Werkzeugen gut. Sehr spröde sind CuZn und $CuZn_2$, weniger die Eutektika mit geringerem Gehalt an Cu. Roberts-Austen. Ueber die Beziehungen zwischen Sprödigkeit und Konstitution vgl. a. Guillet (*Rev. Mét.* 4, (1907) 622; *Compt. rend.* **144**, (1907) 847). Die Sprödigkeit steigt bis gegen 70 % Zn; von diesem Gehalt an lassen sich die Legierungen

mit Hammer und Feile gut bearbeiten. BEHRENS. Messing mit 36% bis 45% Zn ist heiß schmiedbar, weil es nur zum Teil aus Kristallen, im übrigen aus einem auch die Verunreinigungen einschließenden Magma besteht. CHARPY. — Die Dehnung bewirkt, wie beim Cu, Abkühlung, dann Erwärmung, FORCHHEIMER; führt zu vorübergehenden Potentialdifferenzen, BARUS [vgl. S. 640]; vergrößert den elektrischen Widerstand, und zwar proportional der Zugkraft und etwas mehr als der Veränderung der Strombahn durch die Verlängerung und die Verringerung des Querschnitts entspricht. TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* **25**, 451; *J. B.* **1876**, 119). — Die Dehnbarkeit wächst beim Erhitzen und nimmt dann wieder ab; sie wächst bei einer Legierung mit 67% Cu von 3.8 bis 64.8 bei 700°, nimmt ab auf 56.5 bei 930°. Dies und die Beeinflussung der Bruchfestigkeit durch die Temp. erklärt sich dadurch, daß die in der Legierung vorhandenen beiden Verbb. in einander übergehen. CHARPY. As verbessert in Mengen von 0.02% die Dehnbarkeit, vielleicht infolge Reduktion des beim Schmelzen entstandenen CuO, verursacht in größeren Mengen Risse beim Walzen. SPERRY (*Brass World* **2**, (1906) 163; *Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 2134). 1% Cd beeinträchtigt die Streckbarkeit nicht. PORTEVIN. Zusatz von 1% bis 2% Pb erhöht die Hämmerbarkeit. BOLTON. Kleine Mengen Pb vermindern die Dehnbarkeit. KARSTEN.

Walzen, Ausziehen und Hämmern macht Messing steif und elastisch („*federhart*"). BEHRENS (*a. a. O.*, 105). Eine an sich weiche Legierung mit 72% Cu wird durch energisches Kaltwalzen oder Ziehen federnd. SPERRY (*Metall.* **3**, (1906) 608). Die Elastizitätsgrenze wächst ständig mit dem Gehalt an Zn, zwischen 30% und 45% Zn am schnellsten. Erhitzen bis 200° erhöht sie, während sie durch stärkeres sinkt. CHARPY. Koeffizient der Elastizität 10851, der kubischen Zusammendrückbarkeit 0.000 009 53, Poissons Koeffizient μ 0.3275. AMAGAT (*Compt. rend.* **108**, (1899) 1200; *Ann. Chim. Phys.* [6] **22**, (1891) 94). Messing mit 60% Cu hat den Elastizitätsmodul 9220 kg/qmm. VOIGT (*Wied. Ann.* **48**, (1893) 674). Der Elastizitätsmodul des gehämmerten Messings ist etwas höher als der des gewalzten und viel höher als der des gegossenen. [Zahlen in der Quelle.] CLARKE (*Phil. Mag.* [5] **2**, (1876) 131); A. T. KUPFFER (*Rech. expérim. sur l'élasticité des Métaux*; *J. B.* **1876**, 62). — Der Elastizitätsmodul sinkt mit steigender Temp. — nach $E_t = E_0\ (1-0.000485\,t - 0.000\,001\,36\,t^2)$, F. KOHLRAUSCH u. LOOMIS (*Pogg.* **141**, (1870) 481) —, während die innere Reibung wächst. GRAY, BLYTH u. DUNLOP (*Proc. Roy. Soc.* **66**, (1900) 180). — Wenig Fe erhöht die Elastizitätsgrenze, wenig Sn macht sie schärfer; mehr Sn verursacht Sprödigkeit. SPERRY. Die Sprödigkeit des gewöhnlichen gelben Messings bei 300° bis 550° wird durch 0.03% bis 0.10% P aufgehoben. STRIBECK (*Am. P.* 887540; *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 255). — Das Maximum des Torsionsmoments nimmt mit sinkendem Gehalt an Cu zunächst ab, steigt dann von 94% bis 60% Cu, fällt steiler und tiefer als vorher bis 40% Cu, steigt bis 26%, fällt bis 17%, steigt bis 8% und fällt dann wieder steil. THURSTON (*A Treatise on Brasses, Bronzes and other Alloys, New York* 1893; vgl. a. *Bull. soc. d'encourag.* **95**, (1896) 213). Torsionsmodul von Rotguß bei GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **25**, (1908) 825). — Ueber die mechanischen Eigenschaften des Kupferzinks vgl. a. CHARPY (*Contrib. à l'étude des alliages*, 1); KURDJUMOFF (*Monographie üb. die Cu-Zn-Legierungen*).

Diffusionskoeffizient für ionisierte Gase: 0.031 für positive, 0.041 für negative Ionen. SALLES (*Compt. rend.* **147**, (1908) 629).

γ^6) *Optische Eigenschaften.* — Ueber Aussehen von Messing vgl. TURNER (*Chem. N.* **63**. (1891) 227; **64**, (1891) 143). — Die Farbe ist bei 0% bis 8% Zn rot, wird bei 10% bis 20% Zn gelber, ist bis 67% Zn gelb, geht dann in grau über (bei 70% Zn eisengrau), BEHRENS; bei 60% bis 70% Zn silberig, dann silbergrau, blaugrau und schließlich wie Zink. SHEPHERD. Die rote Farbe der Legierungen mit 60% bis 40% Cu rührt von β-Kristallen her, während die γ-Kristalle weiß sind. Die Farbe des frisch gefeilten Kupferzinks (in Klammern ist die des Bruchs angegeben) ist bei 100% bis 63% Cu (Phase $\alpha+\beta$; hier wie später ist die in größerer Menge vorhandene Phase zuerst genannt) rot bis sattgelb (gelb), bei 63% bis 54% Cu ($\beta+\alpha$) rötlichgelb mit gelbem Schimmer (gelblichrot), bei 54% bis 51% Cu (β) rötlichgelb (gelblichrot), bei 51% bis 43% Cu ($\beta+\gamma$) ebenso, bei 42% bis 40% Cu ($\gamma+\beta$) gelblichrot (silberig mit rosafarbenem Ton), bei 40% bis

30 % Cu (γ) silberig (stark glänzend), bei 30 % bis 20 % Cu ($\gamma + \varepsilon + \delta$) silbergrau bis blaugrau (silbergrau, matter werdend), bei 20 % bis 13 % Cu (ε) blaugrau (blaugrau), bei 13 % bis 2.5 % Cu ($\varepsilon + \eta$) blaugrau, heller werdend (zinkfarbig). SHEPHERD. Von 90.72 % bis 87.30 % Cu rotgelb, bis 79.65 % Cu gelbrot, bei 74.58 % Cu blaßgelb, bei 66.18 % und 49.47 % Cu hochgelb, bei 32.85 % Cu dunkelgelb, bei 31.52 % und 30.50 % Cu silberweiß, bis 19.65 % Cu hell- oder aschgrau, bei 16.36 % Cu dunkelgrau. MALLET. Eine Legierung mit 50 % Cu ist rotgelb. HOFFMANN u. KARSTEN (*Bischoff, das Cu und seine Legier., Berlin* 1865, 153). Mattgeätztes Messing ist grau, weil u. Mk. die Oberfläche mit scharfkantigen Kristallen besetzt erscheint. SCHWARZ (*Dingl.* **218**, 214; *J. B.* **1875**, 1035). — Das Funkenspektrum zwischen Messing-Elektroden zeigt beim Einschalten einer Selbstinduktion Abnahme der Intensität der Zn-Linien, da Zn als Kathode schwerer als Cu zerstäubt. B. WALTER (*Ann. Phys.* [4] **21**, (1906) 223). — Ueber den Temperaturkoeffizienten der Lichtemission vgl. H. RUBENS (*Verh. d. physik. Ges.* **10**, (1908) 711); RUBENS u. HAGEN (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, (1908) 710; *Physikal. Z.* **9**, (1908) 874). Bei 405° beginnt Lichtemission (düsternebelgraue Strahlung). EMDEN (*Wied. Ann.* **36**, (1889) 214). Kapillarer Randwinkel bei J. TRAUBE (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, 514; *J. B.* **1885**, 81). — Absorption und Strahlungsvermögen für HERTZ'sche Wellen bei von GEITLER (*Ann. Phys.* [4] **22**, (1907) 246).

γ^7) *Thermisches Verhalten.* — Ueber Polarisationswinkel der Wärmestrahlen und anormale Dispersion vgl. H. KNOBLAUCH (*Wied. Ann.* **24**, (1885) 258). — *Ausdehnung* der Längeneinheit von Messing mit 62 % Cu zwischen -191^0 und $+16^0$: $\Delta_1 \times 10^6 = 3403$. HENNING im TÄTIGKEITSBER. D. PHYSIK.-TECHN. REICHSANST. (*Z. Instrumentenk.* **27**, (1907) 115). Zunahme der Längeneinheit eines Messings mit 71.5 % Cu, 27.7 % Zn, 0.3 % Sn, 0.5 % Pb bei 0° bis 100° 0.001879, linearer Ausdehnungskoeffizient bei 40° 0.00001859, FIZEAU (*Compt. rend.* **68**, (1869) 1125); bei 700° 0.0000225, LE CHATELIER (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1097). Aeltere Angaben von LAVOISIER u. LA PLACE, sowie ROY (*Gilb.* **58**, (1818) bei WÜLLNER (*Lehrb. Experimentalphys.*, 3. Aufl., **1871**, III, 40). Ist das Vol. bei $0^0 = 1$, so ist das bei $100^0 = 1.005719$. MATTHIESSEN (*Pogg.* **130**, (1866) 50). Der Ausdehnungskoeffizient bei 15° bis 100° wächst von 0.000018579 bei 0.772 kg Spannung auf 0.000019255 bei 6.250 kg. DAHLANDER (*Pogg.* **145**, 147; *J. B.* **1872**, 59). Erwärmt man Messingstäbe, so sind sie nach dem Erkalten länger als vorher; die ursprüngliche Länge wird in 2 Jahren nicht wieder angenommen; Hohlmaße verkleinern sich bei der Aufbewahrung. DEUTSCHE NORMAL-EICHUNGS-KOMM. (*Dingl.* **262**, (1886) 333). — Die *Wärmeleitfähigkeit* des Messings ist dreimal größer als die des Kupfers. WILLOWS (*Phil. Mag.* [6] **12**, (1906) 608). Mittlerer Wärmeleitungskoeffizient 0.2625; Wärmeleitfähigkeit $\times 10^5 = 15.47$ bei 0° bis 30°. BERGET (*Compt. rend.* **107**, (1888) 171, 1524; **110**, (1890) 76). Wärmeleitfähigkeit von Rotmessing bei 0° 0.2460, 100° 0.2827, von Gelbmessing 0.2041 bzw. 0.2540. L. LORENZ (*Wied. Ann.* **13**, (1881) 598). Temperaturleitfähigkeit 0.375, innere Wärmeleitfähigkeit 0.293. GLAGE (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 904). Wärmeleitungsvermögen für Messing 0.1500, FR. WEBER (*Züricher Vierteljahrschr.* **25**, (1880) 184); 356 (Cu 130.6), F. E. NEUMANN (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1862) 183); nach G. WIEDEMANN (*Pogg.* **108**, (1859) 405):

Teile Cu : Zn	100 : 0	8 : 1	6.5 : 1	4.7 : 1	1 : 1	0 : 100
	73.6	27.3	29.9	31.1	25.8	28.1

Wärmeleitfähigkeit bei 18° 0.260, 0° 0.254, -80^0 0.223, -160^0 0.181. LEES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1907/8) 145). Vgl. a. G. WIEDEMANN (*Pogg.* **95**, (1855) 337). — Beim Anlassen von Messing mit 70.66 % und 60 % Cu auf verhältnismäßig niedrige Temp. tritt kein allotroper Zustand auf; die Abkühlungskurven nach dem Erhitzen auf 580° zeigen eine etwas schnellere Zusammenziehung über 400° und eine etwas langsamere unter 400° als die Erhitzungskurven erwarten lassen; ebenso verhalten sich Kanonenmetall und Phosphorbronze. TURNER u. LEVY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1908) 11). Die Zeit und die Temp. des Anlassens beeinflussen bei Legierungen mit 60 % Cu nur die Feinheit des Korns, hart (kalt) gewalzte behalten bei allen Anlaßtemperaturen über 550° das

Verhältnis $\alpha:\beta = 67:33$. BENGOUGH u. HUDSON. Vgl. a. unter β). Anlassen erzeugt auf den Schliffen ein Netzwerk, vielleicht durch beginnende Schmelzung einer zinkreichen, als letztes Saigerungsprodukt zwischen den Kristallen ausgeschiedenen Legierung. BEHRENS. Anlassen bis 325° ändert die mechanischen Eigenschaften eines Messings mit 37.8 % Zn wenig. BREUIL (*Compt. rend.* **140**, (1905) 587). Kurz dauernde Erhitzung bis zum beginnenden Glühen macht steifes Messing biegsam, länger anhaltendes ruft eingreifende Kristallbildung hervor. Vgl. a. γ^5). BEHRENS (*a. a. O.*, 105). — Spezifische Wärme 0.791. FR. WEBER.

Die *Schmelzpunkte* sinken mit wachsendem Gehalt an Zn. DANIELL. Cu unter 2 At.-% bewirkt eine seiner Menge proportionale Gefrierpunktserniedrigung des Zn. Dann treten zwei Erstarrungspunkte auf, von denen der obere schnell unter Abscheidung einer festen M. verschwindet. HEYCOCK u. NEVILLE (*Proc. Chem. Soc.* **1896/97**, Nr. 176, 60). Die auskristallisierende Mischung hat stets einen größeren Gehalt an Cu als die zurückbleibende Schmelze (vgl. a. HEYCOCK u. NEVILLE). Es muß eine Dissoziation der Verbb. CuZn und $CuZn_2$ in der Schmelze angenommen werden. Die Kurve der beginnenden Erstarrung hat drei Knickpunkte: bei 54.6 % Cu (884°), 49.5 % Cu (868°), 32.6 % Cu (807°); im einzelnen:

	% Cu	0	0.21	5.66	7.25	9.9	10.7	15.5	17.7	21.5	25.4	26.6
Erstarrung	Anfang	419.5	424	525	543	580	596	660	686	726	762	775°
	Ende		420	422	420	421	422	561	598	655	678	698°

	% Cu	27.8	29.6	31.6	32.6	33.9	36.8	39.6	45.0	48.5	49.7	50.4
Erstarrung	Anfang	782	789	806	807	815	831	839	854	860	864	875°
	Ende	715	740	774	778	795	820	827	840	853		856°

	% Cu	52.0	53.9	55.6	59.7	62.3	70.3	80.4	92.1	100
Erstarrung	Anfang	880	880	884	900	910	945	1000	1044	1080°
	Ende		866	882	892	895	914	979	1031°	

A. SIEMENS bei SACKUR.

Der Schmp. sinkt, wenn der Gehalt an Cu abnimmt, nach CHARPY erst allmählich bis 32.8 % Cu ($CuZn_2$), dann schneller; im einzelnen:

% Cu	100	90.5	80.3	69.5	60.2	51.0	39.7	31.0	25.1	20.4	0
	1054	1020	1000	945	880	845 bis 860	805 bis 820	790	700	585 bis 600	415°

Haltepunkte der Erstarrungskurve nach ROBERTS-AUSTEN (die Zahlen in Klammern bezeichnen schwache):

% Cu	100	96.2	94.7	86.1	80.1	76.3	75.4	71.7	70.9
	1082	1075	1076	1032	1008	980	980; (473)	958; (900)	952; (896)°

% Cu	68.6	66.4	66.2	63.0	62.6	59.7	59.7
	935; 883; (450)	918; 893	913; 882	908	892; (450)	886	894; (463)°

% Cu	59.6	52.1	50.2	48.1	47.4	47.0	45.8
	889; (450)	878; 463	880	855; 460	870; (470)	852; (462)	855; (470)°

% Cu	41.2	38.5	34.6	32.8	29.2	27.3	24.3
	840	823	816	803	786; (682); (531); (450)	766; 680; (535)	740; 680; 565; 554°

% Cu	24.0	23.2	22.8	20.9
	741; 691; 569; 550	732; 680; 587; (554)	729; 586; (555)	712; (683): 590; (477)°

% Cu	20.0	19.1	17.9	16.6	15.0	14.3
	705; 590	695; 590	680; 591	666; 588; (470)	657; 596	633; 590; (440)°

% Cu	12.2	12.1	11.1	10.9	10.6
	609; 586; 419	592; 419	588; 583; 420	583; 570; 420	579; 419°

% Cu	7.9	7.2	3.6	1.9	1.8	0.0
	547: 418	537; 420	(465); 419	(425); 419	420	419°

Setzt man die Schmelzbarkeit des Zn = 1, so ist nach MALLET die der Legierungen:

% Cu	100	90.72	89.80	88.60	87.30	85.40	83.02	79.65	74.58
	15	14	13	12	11	10	9	8	7

% Cu	66.18	49.47	32.85	31.52 bis 25.39	24.50	19.65	16.36
	6	6	6	5	4	3	2

Die Legierung mit 25 % Zn schm. bei 921°, die mit 50 % Zn bei 912°, Daniell; die mit 40 % Zn erstarrt bei 895°, Bengough u. Hudson. — Ausscheidungen der einzelnen Phasen nach V. E. Tafel [die erste Zahl bezeichnet den Anfang, die zweite das Ende der Ausscheidung, die in Klammern den Beginn der Umwandlung]:

Phase α					
% Cu	90.0	80.7	70.3	67.2	65.5
	1040, 1026	997, 963	948, 909	930 (906)	922 (907)°

Phase β					
% Cu	60.3	58.5	47.5	47.3	46.7
	901, 895 (843)	892, 885	875, 859	863, 849	859, 842 (690)°

Phase β				
% Cu	45.6	45.1	42.9	40.4
	854, 835 (749)	847, 825	839, 825	833, 823°

Phase γ						
% Cu	38.6	37.1	35.0	33.2	29.8	28.6
	830, 814	823, 804	819, 787	807, 755	785, 699	784 (699)°

Phase γ					
% Cu	27.2	25.8	24.8	22.3	19.7
	767 (699)	751 (694)	737 (691)	718 (692)	699 (?)°

Phase δ								
% Cu	28.6	27.2	25.8	24.8	22.3	19.7	18.6	17.0
	(536)	(544)	(547)	(559)	(590)	(594)	684 (598)	666 (589)°

Phase δ		
% Cu	15.3	13.6
	642 (594)	616 (589)°

Phase ε							
% Cu	13.6	12.2	10.2	8.5	6.8	5.1	3.4
	(422)	594 (426)	576 (425)	553 (425)	528 (424)	501 (425)	462 (424)°

Phase η				
% Cu	1.8	1.5	1.1	0.6
	426	426	424	422°

Ueber Schmelzen und Gießen von Messing vgl. Sperry (*Brass World* 2, (1906) 183). — Die Schmelze wird flüssiger durch Zusatz von Al, Bolton, von As, Sperry. Vgl. im übrigen bei den ternären Legierungen.

γ[8]) *Magnetisches.* — Die Kombination Messing: Pb veranlaßt in einem magnetischen Felde Drehung des Elektrolyten. Urbasch (*Z. Elektrochem.* 7, (1900) 114). Ueber Messing als elektromagnetischen Schirm vgl. Maurain (*Ann. Chim. Phys.* [7] **14**, (1898) 227).

γ[9]) *Elektrische Eigenschaften.* — Beim Durchgange des elektrischen Stromes wird kein Metall transportiert. Kinsky (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 406). — Der elektrische *Widerstand* von hart gezogenem Messing ist 6.05 mal so groß wie der des Kupfers. Mordey (*Lum. él.* 28, 486; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 678). Die Kurve des spez. elektrischen Widerstandes steigt bis 5 % Zn sehr steil, dann allmählicher bis etwa 34 % Zn, fällt darauf steil bis zu 47 % Zn (Grenze der Beobachtung) und hat schließlich jedenfalls ein Minimum oder dieses und ein Maximum oder zeigt sprungartiges Ansteigen. Die Kurve des Temperaturkoeffizienten fällt steil bis etwa 5 % Zn, dann immer allmählicher, wird von 17 % bis 30 % Zn nahezu horizontal und erhebt sich schließlich ziemlich steil bis 47 % Zn. Im einzelnen:

Gew.-% Zn	0	0	0.71	1.56	3.07	5.51
Spez. Widerst. bei 0° in Ohm	0.01576	0.01592	0.01833	0.02133	0.02372	0.03010
Temperaturkoeffizient	0.004316	0.004328	0.003725	0.003185	0.002913	0.002383
Spez. Leitvermögen	63.45	62.81	54.56	46.88	42.16	33.22

Gew.-% Zn	9.08	18.02	20.29	22.71	28.16	34.23
Spez. Widerst. bei 0° in Ohm	0.03638	0.04763	0.05064	0.05424	0.05826	0.06302
Temperaturkoeffizient	0.002044	0.001691	0.001639	0.001607	0.001581	0.001579
Spez. Leitvermögen	27.49	21.00	19.75	18.44	17.16	15.87

Gew.-% Zn	40.28	42.55	45.19	46.85	99.53
Spez. Widerst. bei 0° in Ohm	0.05789	0.05307	0.04712	0.04314	0.05883
Temperaturkoeffizient	0.002116	0.002376	0.002851	0.003105	0.003847
Spez. Leitvermögen	17.27	18.84	21.22	23.18	17.00

Haas. Vgl. Liebenow unter α). Die zinkreichsten Legierungen [bis 50 % Zn] haben die größten elektrischen Widerstände. Charpy. Spezifischer Widerstand bei etwa 16° nach R. H. Weber:

% Cu	100	88.67	78.53	66.53	51.50	50.85	41.97	25.95	9.74	7.21	0
	1	2.203	2.794	3.111	2.341	2.098	3.178	4.017	3.476	3.430	2.961

Leitfähigkeit (Ag = 100) nach G. WIEDEMANN:

Teile Cu : Zn	1 : 0	8 : 1	6.5 : 1	4.7 : 1	1 : 1	0 : 1
	79.3	25.5	30.9	29.2	25.4	27.3

Leitfähigkeit von Messing 17.9 (Zn 21.1). F. E. NEUMANN. Absolute Leitfähigkeit (Hg = 1) von Messingblech 13.9. OBERBECK u. BERGMANN (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 792). Leitfähigkeit bei 0° (Ag = 100) 25.624; absoluter Widerstand $\times$ 10^6 = 5.759. EMO (*Atti. Ist. Venet.* [6] **2**, (1884); *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 265). Spezifisches Leitvermögen von käuflichem Messing $\times$ 10^5 = 7.62. FR. WEBER. Leitfähigkeit bei 0° bis 30° 0.2625. BERGET. — Bei einer Legierung mit 38 % Zn erfährt der Widerstand über 720° eine beträchtlichere Steigerung durch wachsende Temp. als vorher (molekularer Umwandlungspunkt). LE CHATELIER (*Compt. rend.* **111**, (1890) 456). Die Leitfähigkeit einer Legierung bei 0° nimmt bei 100° ab um 20.61 % bei 5.03 Vol.-% Zn, 17.41 % bei 10.88 % Zn, 12.80 % bei 23.61 % Zn, 11.49 % bei 29.45 % Zn, 12.40 % bei 42.06 % Zn. Im einzelnen ist die Leitfähigkeit hartgezogener Drähte (Ag = 100) bei 5.03 % Zn: $60.376 - 0.14916\,t + 0.0002473\,t^2$; bei 10.88 % Zn: $46.934 - 0.095947\,t + 0.0001423\,t^2$, bei 23.61 % Zn: $21.298 - 0.040029\,t + 0.00003832\,t^2$; bei 29.45 % Zn: $21.708 - 0.027632\,t + 0.00002698\,t^2$; bei 42.06 % Zn: $21.793 - 0.029939\,t + 0.00002916\,t^2$. MATTHIESSEN u. VOGT (*Pogg.* **122**, (1864) 19). Diagramm für die Beziehung zwischen Temp., Temperatur-Koeffizient und Leitfähigkeit nach den Untersuchungen MATTHIESSENS bei BARUS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **36**, (1888) 439). Die Leitfähigkeit einer Legierung mit 75 % Cu beträgt bei 0° (hart gezogener Draht) 22.076 und nimmt bei 100° um 11.5 % ab, die einer Legierung mit 63.3 % Cu 22.274, Abnahme 12.4 %. Im ersteren Falle ist $\lambda = 22.076 - 0.028100\,t + 0.00002945\,t^2$, im letzteren $= 22.274 - 0.030601\,t + 0.00002980\,t^2$. MATTHIESSEN (*Rep. Brit. Assoc.* **1864**, 128). Widerstand von Weichmessing (Hg = 1) 0.0723, Leitfähigkeit (Ag = 100) 22.3, Aenderung mit der Temp. $r_t = r_0\,(1 + 0.001599\,t)$. BENOIST (*Compt. rend.* **76**, (1873) 342). Leitfähigkeit $\times$ 10^5 von Rotmessing bei 0° 15.75, bei 100° 13.31; von Gelbmessing bei 0° 12.62, bei 100° 11.00. L. LORENZ. — Der Widerstand von hart gezogenem Messingdraht nimmt durch schwaches Ausglühen um 8.3 % ab, durch starkes um 0.8 % zu, durch Abschrecken um 1 % zu. CHWOLSON (*Bull. Acad. Pétersb.* **23**, 465; *J. B.* **1877**, 159). Der Widerstand eines Messingdrahtes vermindert sich bei 4° durch 1 Atm. Druck um 11×10^{-7} des ursprünglichen Wertes. CHWOLSON (*Bull. Acad. Pétersb.* **11**, (1880) 353; *Wied. Ann. Beibl.* **5**, (1881) 449). Der Anteil der Verminderung, der bei der Dehnung des Drahtes auf die Strukturänderung fällt, ist sehr klein. TOMLINSON (*Proc. Roy. Soc.* **25**, (1876) 451; **26**, (1877) 401; *Wied. Ann. Beibl.* **2**, (1878) 44). Vgl. a. unter γ^2). — Der Widerstand von Messing ändert sich im magnetischen Felde nicht meßbar. GOLDHAMMER (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 370). — Er steigt durch $RaBr_2$, wahrscheinlich infolge Einw. der β-Strahlen. SABAT (*Compt. rend.* **140**, (1905) 644). — Der elektrische Widerstand von Messing ist derselbe für Wechselstrom wie für Gleichstrom bei 20°, 100°, der Temp. des fl. CO_2 und der Temp. der fl. Luft. WILLOWS.

Eine bestrahlte Messingplatte ist in W. zuerst elektropositiv, wird allmählich negativ. HANKEL (*Sächs. Ber.* **1875**; *Wied. Ann.* **1**, (1877) 402). Bestrahlung mit elektrischem Bogenlicht elektrisiert positiv. HALLWACHS (*Wied. Ann.* **34**, (1888) 731).

Das *Potential*-Diagramm zerfällt in fünf Teile (vgl. β)). PUSCHIN. Das Potential von gutem Messing mit weniger als 50 % Zn, das keine freien Metalle, sondern die Verb. CuZn enthält, gegen Säuren ist mindestens gleich dem des Cu, nähert sich vielleicht demjenigen der Edelmetalle. LIEBENOW (*Z. Elektrochem.* **4**, (1897) 226). Das Potential von Legierungen — mit mindestens 5 % Cu, ARMSTRONG (*Chem. N.* 52, (1886) 212) — mit 23.7 % und weniger Zn ist dem des reinen Cu gleich. HERSCHKOWITSCH (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 443). Dies wird nicht durch Lsg. des Zn von der Oberfläche und B. einer Deckschicht aus reinem Cu verursacht. HABER (*Z. Elektrochem.* **8**, (1902) 541). Potentialdifferenz von Messing gegen destilliertes W. 0.231 V., verd. H_2SO_4 (1 : 5) —0.016 V., bei 15.5° konz. Lsg. von NH_4Cl —0.348 V., wss. NaCl, D.$^{20.5}$ 1.18, —0.435 V., bei 16.5° konz. Lsg. von Alaun —0.014 V. AYRTON u. PERRY (*Proc. Roy. Soc.* **27**, (1878) 196; *Trans. Roy. Soc.* **1**, (1880) 1; *Wied. Ann. Beibl.* **4**, (1880) 665). Ueber Potentiale gegen Cyanid-Lsgg. vgl. Darst. (11) auf S. 1265. — Die ***EMK. gegenüber Pt*** ist in (a) Teichwasser,) b) destilliertem W., das auf 150 ccm mit 0.1 ccm starker H_2SO_4 versetzt ist, nach TROWBRIDGE u. STEVENS (*Proc. Am. Acad.* **18**, (1882/83) 223):

% Zn	0	8.08	14.25	27.01	33.30	50.68	72.01	92.47	100
(a)	0.031	0.037	0.053	0.162	0.199	0.330	0.408	0.678	0.709
(b)	0.153	0.130	0.150	0.153	0.176	0.206	0.432	0.768	1.442

EMK gegen Cu in verd. H_2SO_4 (1/50) von Messing [welcher Zus.?] fast 0, von der Legierung mit 50% Cu 5.1 (Daniell = 100), mit 20% Cu 60.8. BRANLY (*Ann. sc. école norm.* 2, (1873) 228; *Wiedemann's Lehre von der Elektriz.*, 2. Aufl., *Braunschw.* **1893**, I, 732).

Potentiale gegen Zn in n.$ZnSO_4$-Lsg. [3 andere Zahlenreihen a. a. O.] *nach* HERSCHKOWITSCH (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 142):

Mol.-% Zn	23.70	39.3	49.2	54.3	60.3	66.03	69.01	76.5	83.6	89.7
Millivolt	1020.0	1030.0	920.0	800.0	726.0	668.0	5.3	5.2	5.0	5.6

Ueber die Potentialsprünge vgl. a. HABER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 541); REINDERS (*Z. physik. Chem.* **42**, (1903) 236).

Potentiale nach PUSCHIN:

At.-% Cu	5	10	11	12	13	15	16	17	18	19	20	20.6	23
Millivolt	—3	—3	—3	—7	—3	26	40	33	37	28	38	30	28

At.-% Cu	30	32	35	36	37	40	43	47	50	52	53	54
Millivolt	24	39	545	722	730	800	800	800	800	785(?)	835	798(?)

At.-% Cu	55	57	60	62	65	68	70	75	80	85	90	100
Millivolt	921	918	970(?)	920	918	960	1000	985	960	960	960	1010

Das Potential fast sämtlicher Legierungen mit mehr als 33 At.-% Cu ändert sich mit der Zeit bedeutend (wodurch wohl die schwankenden Werte bei LAURIE und bei HERSCHKOWITSCH zu erklären sind). PUSCHIN.

Potentiale gegen Cu in CuJ nach LAURIE:

% Cu	100 bis 36.5	35.9	33.8	33.2	31.9	31.9	30.3	29.2	28.0	26.8
Volt	0.000 bis 0.085	0.160	0.530	0.520	0.540	0.580	0.570	0.600	0.580	0.490

% Cu	26.2	25.7	24.3	23.0	19.1	18.7	16.4	16.2	14.5	14.1	12.4	12.1
Volt	0.460	0.570	0.475	0.600	0.580	0.420	0.580	0.580	0.590	0.580	0.590	0.600

% Cu	3.5	0	bei jedenfalls homo-	34.1	31.5	31.0	30.6	30.1	29.9
Volt	0.590	0.600	generen Legierungen	0.160	0.420	0.560	0.480	0.530	0.570

Potentiale von Messing gegen amalgamiertes Zn in nahezu konz. Lsg. von $ZnSO_4$: Elektrolytmessing 916 Millivolt, amalgamiert 64; Handelsmessing 888 bzw. 592; Kanonenmetall 597 bzw. 637. HOCKIN u. TAYLOR (*J. Tel. Eng.* 8, (1879) 282; *Wied. Ann. Beibl.* **3**, (1879) 751). Gegen Kohle in Lsgg. von KCN bei 18°: 99.4 g KCN in 1 l 1.400 V., 19.4 g 1.315 V., 1.18 g 0.58 Volt. S. P. THOMPSON (*Proc. Roy. Soc.* 42, (1887) 387; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 658). — Messing ist mit O_3 beladen negativ, mit H und NH_3 beladen stark positiv gegen Messing an der Luft. SCHULZE-BERGE (*Wied. Ann.* 12, (1881) 293). — EMK. von käuflichem Messing gegen C 0.414 V., Zn —0679, Zn amalgamiert —0.822, Sn —0.372, Pb —0.472, Fe —0.064, Cu 0.087, Pt 0.287 Volt. AYRTON u. PERRY (*Phil. Trans.* **1880**, 1; *Wied. Ann. Beibl.* 4, (1880) 665). Potentialdifferenz gegen Au von weichem Messing 0.29 V., von Messing, das oberflächlich durch Schmirgeln gehärtet ist, 0.37 Volt. PELLAT (*Compt. rend.* 80, (1880) 990; *Thèse* Nr. 461; *Wied. Ann. Beibl.* 5, (1881) 606). — Schmilzt man einen Messingdraht durch die Entladung einer Leidener Batterie, so zerstäubt er; beim Fluge destilliert Zn, Cu schlägt sich nieder. F. BRAUN (*Ann. Phys.* [4] **17**, 359; *C.-B.* **1905**, II, 375). Als Kathode in einer Vakuumröhre verdampft durch Wechselstrom Messing als solches; Flüchtigkeit 51.58 (Au = 100). CROOKES (*Chem. N.* **63**, (1891) 288; *Proc. Roy. Soc.* **50**, (1891) 88).

δ) *Chemisches Verhalten.* — Beim Erhitzen an der Luft läuft das Messing der Reihe nach gelborange, hellgoldfarben (15 Min. bei 281°), goldorange, goldocker (20 Min. bei 341°), braungoldfarbig, rosenrotgolden, violettrosenrot, hellrosa, stahlweiß, gelborange, rosenrot, blaugrün, grün, gelb, rosenrot, grün, rot, grün an. LÖWENHERZ (*Z. Instrumentenk.* 9, (1889) 316; *Z. angew. Chem.* **1889**, 589). Beim Erhitzen in O entstehen nur auf Legierungen mit mehr als 63% Cu ausgesprochene Anlauffarben. Die Legierung mit 63% Cu hat noch nach 164 Stdn. nur geringe Anlauffarben, dann schmutzige Töne, die zunehmend dunkler und bräunlich werden. Rotmessing mit 90% Cu wird unter 220° von feuchtem O schneller, darüber langsamer als von trocknem O angegriffen; in beiden Fällen tritt

bei 200° eine starke Steigerung der Einw. ein. Die letztere fällt bei den die Verb. Cu_2Zn enthaltenden Legierungen mit 76 % und 63 % Cu fort, so daß die Kurve gleichmäßig ansteigt; die Wrkg. des feuchten O wird doppelt so groß wie die des trocknen. Vgl. S. 1267). JORDIS u. ROSENHAUPT. Die kupferreichen Gefügeteile laufen zuerst an, so daß kurzes Eintauchen in verd. H_2SO_4 das Anlaufen beschleunigt. BEHRENS (*a. a. O.*, 94). Blank gebranntes Messing wird an feuchter Luft durch B. von Cu_2O dunkel; der Ueberzug ist leicht durch konz. Lsg. von NaCl zu entfernen. SCHWARZ. Ueber das Einschließen von H, CH_4, CO und CO_2 durch schmelzendes Messing vgl. GUILLEMIN u. DELACHANAL (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1309). Ueber die Entfernung des beim Gießen eingeschlossenen O durch Mg vgl. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON (*Metall.* **4**, (1907) 94). Aus Dampf werden auf 1 qcm blankem Messing 0.27 Milliontel g W. niedergeschlagen. IHMORI (*Wied. Ann.* **31**, (1887) 1006). — Messing mit 37 % Zn läßt sich im elektrischen Ofen vollständig fraktioniert destillieren. FÉRY. Vgl. S. 620 unter I, a). Auch bei allmählichem Erhitzen in H zur Rotglut tritt Dissoziation ein; das Verhältnis der Gewichtsverluste an Zn nimmt schneller ab als das der jeweilig noch vorhandenen Zinkmengen. WARDER (*Chem. N.* **49**, 74; *J. B.* **1884**, 230). Erhitzt man Messing mit 30.6 % Zn in H auf Rotglut, so geben 2.258 g in 6 Stdn. 0.424 g ab. HASLAM (*Scient. Proc. Roy. Dublin Soc.* **6**, 335; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 1). Vgl. a. unter γ^9). Bei Rotglut wird Zn von strömendem H mit fortgeführt. BOBIERRE (*Compt. rend.* **36**, (1853) 224). Messing ist gegen die Einw. heißer Abgase aus Explosionsmaschinen widerstandsfähiger als Cu, weniger als Fe. PINTSCH (*Machinery; Automobile* **15**, (1906) 917).

Messing enthält S an Zn gebunden, so daß beim Glühen in H kein H_2S (vgl. dagegen Cu u. Sn) entweicht. LEDEBUR (*Chem. Ztg.* **9**, (1885) 303). — Verbrennt nicht in trocknem Cl, etwas in feuchtem. KREUSLER (*Ber.* **24**, (1891) 3947). Wss. Br greift an. HERSCHKOWITSCH (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 160).

W. kann aus dem Messing viel Zn lösen, wohl indem erst ZnO gebildet und dieses durch CO_2 gelöst wird. ABERSON (*Chem. Weekbl.* **4**, 32; *C.-B.* **1907**, I, 771). Die Legierungen mit 0 bis 14 At.-% Cu zersetzen (ziemlich schwach, aber merklich) W. bei gewöhnlicher Temp. in n. $ZnSO_4$-Lsg. PUSCHIN. Wird durch W. stärker als Cu, namentlich in Ggw. von O und von Verbb. des N und NH_4, angegriffen, ROCQUES (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, 499; *J. B.* **1880**, 1264); durch W. bei Abwesenheit von CO_2 nicht, sonst schwach. A. WAGNER (*Bayer. Ind.-Gewerbebl.* **1876**, 1; *Dingl.* **221**, (1876) 262). Ueber Einw. von Seewasser siehe weiter unten bei Lsgg. der Chloride.

Legierungen mit nicht mehr als 50 % Zn verhalten sich gegen Säuren wie Cu; solche mit überwiegendem Zn lösen sich vollständig in Säuren, denen das Cu an sich widersteht, um so schneller, je mehr Zn sie enthalten. Ist die Säuremenge ungenügend, so scheidet sich das zuerst mitgelöste Cu wieder aus, so daß die Fl. nur noch Zn enthält. KARSTEN. Die Löslichkeit in verd. Säuren zeigt Sprünge bei 45 % und 62 % Cu. Legierungen mit weniger als 45 % Cu geben an $n/_{20}$.H_2SO_4 kein Cu ab, die mit mehr als 62 % Cu viel mehr Cu als Zink. Aehnliche Ergebnisse liefern HCl, CH_3CO_2H, Milchsäure und NH_3. MAUZ bei SACKUR. Federhartes Messing (vgl. S. 1273) wird von Säuren und Salzlösungen weniger angegriffen als die gegossene Legierung von derselben Zus., leichter nach darauffolgendem Glühen. BEHRENS. HNO_3 wirkt auf die Legierungen anders wie auf Mischungen der Metalle. GLADSTONE (*Phil. Mag.* [5] **50**, (1900) 231). HNO_3 löst bei D. 1.14 aus der Legierung CuZn nahezu gleiche Atome der beiden Metalle, bei D. 1.08 annähernd 5 At. Zn auf 1 At. Cu; Säure von D. 1.1 wirkt bei vorwiegendem Cu sehr wenig, bei vorwiegendem Zn sehr leicht ein. Schon kleine Unterschiede in der Zus. der Legierungen sind von erheblichem Einfluß. H_2SO_4 greift bei 150° die Legierungen mit vorwaltendem Zn wenig an und löst nur Zn; die Legierungen mit überwiegendem Cu geben reichliche Mengen von Zn und von Cu gleichzeitig

ab, und zwar werden aus CuZn fast gleiche At. Zn und Cu gelöst. $H_2SO_4,2H_2O$ wirkt bei 150° meist nur schwach auf die Legierungen, CuZn wird gar nicht angegriffen. CALVERT u. JOHNSON (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, 435; *J. B.* **1866**, 254). Vgl. auch MATTHIESSEN (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, (1886) 502). Schwefelsäure von 52° Bé. löst in g auf 1 qm von Messingblech (bzw. Messingguß) in 2 Tagen 1.39 (1.65), in 8 Tagen 1.39 (1.65), in 60 Tagen 23.67 (3.30). LAUBHEIMER (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 1110). Verd. H_2SO_4 greift in Legierungen mit weniger als 60 % Zn die kupferreichen Kristalle an (die Zwischensubstanz bleibt anscheinend unversehrt) und färbt sie rot, obgleich neben viel Zn sich auch Cu löst; bei zinkreicheren Legierungen wird auch die Zwischensubstanz angegriffen. BEHRENS. Messing wird auch als Anode durch H_2SO_4 von 50° Bé. praktisch nicht angegriffen. HARBECK (*D. R.-P.* 189876 (1906)). Beim *Gelbbrennen* des Messings (durch kurzes Eintauchen in HNO_3 oder ihr Gemenge mit H_2SO_4) wird der Oberfläche mehr Zn als Cu entzogen. Siehe HAUG (*Dingl.* **176**, 226; *J. B.* **1865**, 769). Konz. HCl entzieht der Legierung CuZn bei mehrtägiger Einw. Zn völlig; Säure von D. 1.05 wirkt auf CuZn und alle kupferreicheren Legierungen nicht ein, den kupferärmeren entzieht sie Zn und zwar um so mehr, je kupferärmer die Legierung ist. CALVERT u. JOHNSON. Messing wird beim Reiben mit HCl rot, weil vorzugsweise Zn gelöst wird. BERZELIUS. Essigsäure und Milchsäure lösen auch in sehr starker Verdünnung (wie sie im Bier vorliegt) Cu aus dem Messing; die Lsg. wird durch Dextrin beeinträchtigt. TH. SCHWARZ (*Repert. anal. Chem.* **1883**, 291; *J. B.* **1883**, 1744). 4 %ige Essigsäure greift stark an. GAWALOWSKI (*Z. anal. Chem.* **38**, (1899) 769). Angriff erfolgt durch die Fettsäuren, die sich aus den zum Schmieren von Leder verwendeten Fetten bilden. PAESSLER (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 381).

Wss. NH_3 löst vorzugsweise Cu, so daß Messing beim Reiben mit NH_3 weiß wird, BERZELIUS; gibt eine blaue Lsg., die im verschlossenen Glase bei längerem Stehen mit Messingfeile entfärbt wird. MC LELLAN (*Chem. N.* **40**, 236; *J. B.* **1879**, 278). NH_3 wirkt am stärksten auf die Legierungen mit mittlerem Gehalt an Cu. BEHRENS. Wss. NaOH greift wenig an und löst fast nur Zink. VENATOR (*Dingl.* **261**, (1886) 133). Durch h. wss. KOH werden die an Zn reichen Legierungen schnell angegriffen, wobei sich nur Zn löst; die ärmeren (z. B. mit 25 % Cu) langsam wegen Vorhandenseins von $CuZn_4$. CHARPY (*Bull. soc. d'encourag.* **96**, (1907) 413). Starkes h. KOH greift auch das Cu ein wenig an; nach dem Aetzen damit erscheint u. Mk. ein feines Netzwerk. KOH, das Cupritartrat enthält, wirkt stärker als NH_3, am leichtesten auf Legierungen mit 50 % bis 70 % Zn. BEHRENS. Wie NaOH wirkt $Ca(OH)_2$ wenig. A. WAGNER.

Auf Messing mit 64.5 % Cu wirkt bei Zutritt von Luft, die kein CO_2 enthält, wss. NH_4Cl stark; $MgCl_2$ und KCl wenig; K_2SO_4, KNO_3 und Na_2CO_3 nicht; NH_4Cl und $MgCl_2$ führen erhebliche Mengen Cu in Lsg. Bei Ggw. von CO_2 ist die Einw. von NH_4Cl etwas über halb so groß, die von $MgCl_2$ und KCl 20 bis 22 mal größer, die von K_2CO_3 und KNO_3 schwach; in allen Fällen lösen sich erhebliche Mengen Kupfer. A. WAGNER. — Anodisch werden Cu und Zn in den Salzlösungen des Na und NH_4 in demselben Verhältnis gelöst, in dem sie im Ausgangsmaterial vorhanden sind, so lange der Gehalt an Cu nicht unter 50 % sinkt, also die Phasen α, $\alpha + \beta$ und β vorhanden sind. Liegen die Phasen $\gamma + \varepsilon$ und $\varepsilon + \eta$ vor, so löst sich anodisch praktisch nur Zn. Die Ggw. von γ-Kristallen scheint den anodischen Angriff merklich herabzudrücken. $NaNO_3$ in n.Lsg. greift an sich praktisch nicht an; werden die Legierungen zur Anode gemacht, so wird der Angriff allmählich stärker mit bis 47.6 % abnehmendem Gehalt an Cu (Phasen α, $\alpha + \beta$, β, $\beta + \gamma$; Zunahme im Verhältnis 31 : 35); der Angriff ist bei 22.6 % Cu sehr viel kleiner und steigt dann schnell (von 24 in der $\gamma + \varepsilon$-Phase bis 48 in der $\varepsilon + \eta$-Phase bei 3.1 % Cu bei 22.6 % Cu geht praktisch nur Zn in Lsg.,

später weniger. NH_4NO_3 verhält sich im allgemeinen wie $NaNO_3$, nur wächst der Angriff im Anfange in stärkerem Maße. Na_2SO_4 in n.Lsg. greift eine Messinganode mit 93.6 % bis 60.3 % Cu allmählich wenig stärker an (Zunahme von 118 zu 121), dann etwas schwächer bis 47.6 % Cu (113); von 22.6 % bis 3.1 % Cu in der Legierung steigt der Angriff allmählich (von 103 bis 112); gelöst wird von 73.4 % Cu ab mehr Zn als Cu, bis bei Legierungen unter 47.6 % Cu fast kein Cu mehr in Lsg. geht. LINCOLN, KLEIN u. HOWE (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 506; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **11**, (1907) 43).

$Na_2S_2O_3$ in 10 %ig. Lsg. greift Messing bei 60° bis 65° wenig an. GIRARD (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **6**, (1903) 464; *C.-B.* **1904**, I, 253). $Na_2S_2O_8$ in n.Lsg. greift die kupferreichen Legierungen sehr wenig an; aus denen mit 51.3 % und 3.1 % Cu wird Cu freigelegt. Enthält die Lsg. 5 % NaOH, so greift sie Legierungen mit 93.6 % bis 73.4 % Cu schlecht, die mit 76.3 % bis 60.3 % Cu praktisch gar nicht an, während sie in Berührung mit Legierungen unter 51.3 % Cu merklich blau wird. Aus der Legierung mit 22.6 % Cu wird viel Zn gelöst; auf der mit 10.5 % und 3.1 % Cu lagert sich eine schwarze kristallinische Schicht ab. LINCOLN, KLEIN u. HOWE.

NaCl in n.Lsg. greift um so weniger an, je mehr der Gehalt der Legierung an Cu abnimmt (im Verhältnis 867 : 571 bei 93.6 %: 83.3 % Cu, 168 bei 76.3 % Cu, 131 bei 73.4 % Cu) und löst weniger Cu als Zn (zuletzt wird der Unterschied schwächer). Auch bei der anodischen Lsg. wird der Angriff mit abnehmendem Gehalte der Legierung an Cu zunächst schnell schwächer, bis er bei etwa 47.6 % Cu nur etwa halb so groß wie bei 100 % Cu ist (720 : 408); dann bleibt er etwa konstant. Es wird immer weniger Cu gelöst; aus der 50 %ig. Legierung geht fast kein Cu mehr in Lsg. und schon aus der 60 %ig. so überwiegend Zn, daß die Oberfläche der Anode zu fast reinem Cu wird. LINCOLN, KLEIN u. HOWE. Wie die Lsg. von NaCl verhält sich auch Seewasser. LINCOLN u. BARTELLS jr. (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 550; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **13**, (1908) 331). Die Ergebnisse der Verss. sind auf den Angriff in offener See nicht ohne weiteres übertragbar, da sich bei ihnen die Zus. des Elektrolyten ständig ändern mußte. J. W. RICHARDS (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **13**, (1908) 337). Aus Messing wird durch Seewasser in verhältnismäßig kurzer Zeit die größte Menge des Zn entfernt, und es bleibt eine schwammige M. von mehr oder weniger oxydiertem Cu zurück. NATIONAL PHYSICAL LABOR. (*Electrochem. Ind.* **5**, (1908) 178). Vgl. a. BOBIERRE (*Compt. rend.* **47**, 357; *J. B.* **1858**, 646). Messing, das 60 % Cu enthält, wird durch Seewasser und Chloridlösungen weniger angegriffen als Cu, Messing mit mehr Cu stärker. Beim Kontakt mit anderen Metallen entstehen durch ungleichförmige Korrosion Grübchen. Die Zerstörung wird befördert durch Fe_2O_3 und die grüne bei abwechselndem Befeuchten mit Seewasser und Trocknen an der Luft entstehende Kruste. TILDEN (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, (1886) 84). Vgl. a. FINKENER (*Mitt. Techn. Versuchsanst.* **1885**, 78). Seewasser löst aus einer Legierung mit 50 % Cu zehnmal so viel Zn wie Cu (zusammen 11.6 %), aus einer mit 66 % Cu, die noch 1.5 % Fe und Pb enthält, etwa gleiche Mengen (zusammen etwa 7 %). CALVERT u. JOHNSON (*J. Arts* **1865**, 296; *Dingl.* **180**, (1866) 304). Ein Messing mit 60 % Cu, das etwas As enthält, wird durch Seewasser nicht angegriffen. DAVIES (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 533). Legierungen mit 24 % Zn werden verhältnismäßig schwach und dabei gleichmäßig angegriffen, bei 28 % und mehr Zn wird mehr Zn ausgelaugt, wodurch die Festigkeit stark leidet. DIEGEL (*Verh. Ver. Gewerbfl.* **1899**, 313; *St. u. Eisen* **24**, (1904) 571). Der Angriff erfolgt namentlich in Ggw. der Verbb. des N und des NH_4, sowie von Sauerstoff. ROCQUES. An der Luft bildet sich durch verd. Lsgg. von Alkalichloriden Cu_2O und Atakamit, während Zn sich löst. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, (1901) 459). — Steht Messing mit alkal. Lsg. von NaClO 12 Monate in verstopfter Flasche, so bildet sich oben ein dicker stumpfgrüner Ueberzug, unten ein dünner scharlachfarbener vom Aussehen des Cu_2O. PEARSON (*J. Soc. Chem. Ind.* **22**, (1903) 731).

Na_3PO_4 in n.Lsg. erzeugt auf einer Messinganode isolierende Häute. — Na_2CO_3 in n.Lsg. greift eine Messinganode nur wenig an. Es bilden sich,

namentlich bei den Legierungen mit 10.5 % und 3.1 % Cu, schnell sehr schlecht leitende weiße Ueberzüge von Karbonaten auf der Anode; auf den Legierungen mit 51.3 % und 47.6 % Cu erscheint schließlich eine grüne Haut, während die anderen Legierungen nur wenig ihre Farbe ändern. — $NaC_2H_3O_2$ in n. Lsg. greift eine Messinganode mit abnehmendem Gehalt an Cu zunächst in zunehmendem Maße an, bis γ-Kristalle erscheinen; dann wird der Angriff schwächer und zuletzt wieder stärker. (Verhältniszahlen bei 93.6 % Cu 111, 86.6 % Cu 266, 83.3 % Cu 262, 76.3 % Cu 371, 66.5 % Cu 402, 51.3 % Cu 440, 22.6 % Cu 325, 3.1 % Cu 448). Bis herab zu 47.6 % Cu lösen sich Cu und Zn in dem Verhältnis der Zus. der Anode, von 22.6 % Cu abwärts wird nur Zn gelöst. — $(NH_4)_2C_2O_4$ in n. Lsg. löst ähnlich Messing mit ziemlich hohem Gehalt an Cu; das Maximum des Angriffs liegt bei 56.8 % Cu (Verhältnis 548: 440 bei 93.6 % Cu); unter 47.6 % Cu bildet sich auf der Anode eine sehr schlecht leitende Haut, die selbst von hohen Spannungen nicht durchbrochen wird. Aehnliche Häute entstehen in einer Lsg., die 3 % $(NH_4)_2C_2O_4$ und 3 % $H_2C_2O_4$ enthält. Lincoln, Klein u. Howe. — Eine Messinganode löst sich in gleichen Teilen KCN und Ammoniumtartrat; das Messing schlägt sich auf einer Fe-Kathode wieder nieder. Walenn (*Chem. N.* **21**, 273; *C.-B.* **1870**, 575). Aehnlich läßt sich Messing in bestimmter Zus. in einer Lsg. aus 84 g $NaHCO_3$, 54 g NH_4Cl und 13 g KCN in 2 l W. von einer Anode auf eine Kathode übertragen. Hesz (*Dingl.* **235**, (1880) 47).

Die Legierungen mit 0 % bis 41 % Cu fällen Cu aus allen seinen Lsgg., die mit 45 % bis 60 % Cu nicht aus denen des $Cu(CN)_2$ und CuSCN, die mit mehr als 62 % Cu auch nicht aus denen des CuJ und aus den ammoniakalischen, aber noch aus denen des CuBr und CuCl. Auch die Fällungsgeschwindigkeiten nehmen bei 41 % bis 45 % und 60 % bis 62 % Cu stark ab. Sackur. Die Legierungen mit mehr Zn, als $CuZn_2$ entspricht, überziehen sich beim Eintauchen in eine neutrale Lsg. von $CuSO_4$ sofort mit Cu, die mit geringerem Gehalt bleiben tagelang unverändert. Herschkowitsch. Legierungen, die mehr als 60 % Zn enthalten, werden schnell und in ganzer Ausdehnung verkupfert. Homogenes Metall mit 51 % Zn wird, auch in der Wärme, kaum angegriffen; bei kristallinischem ist die Wrkg. bei 80° sogar bei 96 % Cu wahrzunehmen. Ein kleiner Zusatz von Säuren (Essigsäure und besonders H_2SO_4) beschleunigt die Wrkg. außerordentlich. Behrens. Löst sich schnell und ohne Gasentwicklung in Gemischen der Lsgg. von $FeCl_3$ und NH_4Cl, sowie von $CuCl_2$ und NH_4Cl. T. J. Baker.

Messing wird stahlgrau durch Einlegen in ein bleiernes Gefäß, in dem sich HCl und etwas As_2O_3 befindet [also wohl infolge von As-Abscheidung durch den Lokalstrom, P.]. Elster (*Elsner's chem.-techn. Mitt.*; *Dingl.* **208**, (1873) 466). — Ueber Färben von Messing, namentlich durch Lsgg., vgl. F. Mylius u. von Liechtenstein (*Z. Instrumentenk.* 1908, Beibd. **14**, 133; **15**, 142). Messingwolle ist zum Nachweise des Hg in tierischen Substanzen verwendbar. Fürbringer (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 526). — Die Ionisierung der Luft durch Emanationen ist stärker als durch Cu. Borgman (*J. russ. phys. Ges., physik. Teil* **37**, 77: *C.-B.* **1905**, II, 380). Im Messing wird durch $RaBr_2$ keine Radioaktivität induziert. J. J. Thomson (*Proc. Cambr. Phil. Soc.* **13**, 124; *C.-B.* **1905**, II, 198). — Messing befördert die Zers. organischer Verbb. bei höherer Temp., z. B. von $C_2H_5.OH$ bei 650° und die anderer Alkohole. Ipatjeff (*Ber.* **34**, (1901) 3579; **35**, (1902) 1047). — Messing wird durch Rüböl nicht, durch Robben- und Walfischtran, Baumwollsamenöl und Mineralschmieröle wenig, durch Olivenöl am stärksten angegriffen. J. J. Redwood (*J. Soc. Chem. Ind.* **5**, (1886) 362). — Rüböl greift stark an, Rohpetroleum wenig, vergorene Maische gar nicht. Gawalowski. — Ueber Messingvergiftung vgl. *Brit. Med. J.*; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **59**, (1900) 553).

b) *Verbindungen und bestimmte Legierungen.* — Ueber die anerkannten Verbb. und teilweise auch über die Eigenschaften vgl. a, β). Weiter unten sind Formeln auch für Legierungen gegeben, die keine chemischen Verbb. sind. — Eine Zusammenstellung der mechanischen Eigenschaften bei den verschiedensten Gehalten an Cu bringt Thurston.

α) *Mit 100 % bis 80 % Cu. Rotmessing.* α^1) *Pinchbeak.* — Höchst geschmeidig, dunkel goldfarbig, luftbeständig. Aus 128 T. Cu, 7 T. Messing und 7 T. Zn, oder

aus 2 T. Cu und 1 T. Messing β^4). — Eine Legierung mit 92.5 % Cu und 7.5 Zn ist wegen geringer Abnutzung zu Achsenlagern geeignet (*Verh. niederösterr. Gewerbe-Ver.* **1859**; *Bischoff, Das Kupfer*, 156).

α^2) *Oréide.* — Dem 14-karätigen Golde täuschend ähnlich, sehr dehn- und polierbar. Man schmilzt 100 T. Cu, setzt 6 T. MgO, 3.6 T. NH_4Cl, 1.8 T. CaO, 9 T. Weinstein und zuletzt 17 T. granuliertes Zn hinzu. (*Polyt. C.-B.* **1856**, 831; *Bischoff, a. a. O.*). Enthält nach Bischoff 90 % Cu und 10 % Zn oder 80.5 (85.5?) und 14.5; nach Bruns (*Berg- und hüttenm. Ztg.* **16**, Nr. 14; *J. B.* **1857**, 621) 86.21 % Cu, 13.52 Zn, 0.24 Fe, 0.48 Sn; D. 8.79. Ueber ähnliche Legierungen s. Bischoff (*a. a. O.*). — Hierher gehören ebenfalls: das *Similor* oder *Mannheimer Gold*, aus 100 g Cu, 44 g Messing β^4) und 12 g Sn zusammenzuschmelzen, und das *Talmigold*, nach Sauerwein (*Dingl.* **170**, 154; *J. B.* **1863**, 725) mit 86.4 Cu, 12.2 Zn, 1.1 Sn, 0.3 Fe, nach anderen jedoch von verschiedener Zus. (das Wesentliche ist die Vergoldung).

α^3) *Tombak.* — Sehr dehnbar. Aendert die D. nicht bei Bearbeitung, Abschrecken und Anlassen. Riche (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 351; *J. B.* **1874**, 1075). Das *unechte Blattgold* ist Tombak von 0.0005 mm Dicke.

Tombak hat wechselnde Zus.:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu	99.15	97.8	92	86	85.3	85	84.5	84.21	82.3
Zn	0.85	2.2	8	14	14.7	15	15.5	15.79	17.5

(1) dreilöthiges Kupfer aus Lüdenscheid; (2) rotes Tombak aus Wien; (3) desgleichen aus Paris und Iserlohn; (4) zu vergoldeten Waren, aus Hannover; (5) gelblich, aus Paris, zu Schmucksachen; (6) von Oker bei Goslar; (7) käufliches Tombak, Karsten (*Pogg.* **46**, (1839) 160); (8) sechslötiges Kupfer aus Lüdenscheid; (9) zu vergoldeten Waren nach d'Arcet. Alle, außer (7), bei Bischoff (*a. a. O.*, 158).

α^4) *Bronzepulver.* — Die von König (*J. prakt. Chem.* **69**, 461; *J. B.* **1857**, 621) untersuchten Bronzen enthielten 82.33 % bis 99.9 % Kupfer, gewöhnlich auch Spuren von Eisen. Die verschiedenen Farben beruhen aber weniger auf der Zus. als mehr auf den verschieden hohen Temp., bei denen man das Metall anlaufen läßt.

α^5) Cu_5Zn. — Die Legierung mit 83 % Cu hat D. 8.673. Calvert u. Johnson (*Phil. Mag.* [4] **17**, 114; *J. B.* **1859**, 120).

α^6) *Verschiedene Legierungen:*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Cu	83.08	82.5	82.5	82.21	82.26	83.04	85.67	81.05	81.4	86.92	96.06	80.07	86.38
Zn	15.38	16.0	17.5	17.56	17.31	15.84	10.83	17.81	18.6	10.97	2.71	16.61	13.61
Sn	1.54	1.5		Ni 0.71	Fe 0.35	0.50	0.74	Sn 1.05		Pb 1.10	Fe 0.85	Pb 1.14	

(1) antike Armspange aus einem Grabe bei Naumburg; (2) Fibula mit Zunge, nach römischer Art, aus einem Grabe bei Königsberg; (3) antike Kette, bei Ronneburg gefunden, Göbel (*Schw.* **60**, (1830) 407); (4) chinesisches Kupfer, zweite Sorte, kupferrot, D. 8.7, enthält noch 0.07 % Ag, 0.19 % Fe, Onnen (*Scheikund. Onderz.* **4**, 517; *J. B.* **1847** u. **1848**, 1036); (5) bis (8) antike Münzen, (5) [Familie der Cassier] D. 8.52; (6) [Titus], D. 8.50; (7) [Hadrian], D. 8.30, enthielt noch 1.14 % Sn, 1.73 % Pb; (8) [Nero], D. 8.59, Phillips (*J. Chem. Soc.* **4**, 252; *J. B.* **1851**, 683); (9) desgl., zu Saint-André-sur-Cailly gefunden, Girardin (*J. Pharm.* [3] **23**, 257; *J. B.* **1853**, 725); (10) desgl. [Hadrian], D. 8.778, enthielt noch 0.3 % Ag, 0.72 % Sn, 0.18 % Fe, Spuren von As und Sb, Genth (*J. Franklin Inst.* [3] **36**, 261; *J. B.* **1858**, 646); (11) desgl. [Titus], enthielt noch Spuren Sb, Commaille (*J. Pharm.* [3] **44**, 5; *J. B.* **1863**, 725); (12) eine von P. Vischer gegossene Bildsäule, enthielt noch 0.98 % Fe, 0.33 % Ni, 0.15 % Mn, D. 8.47. Reichardt (*Arch. Pharm.* [2] **135**, 14; *J. B.* **1868**, 918); (13) englisches Gußmessing, durch schöne Farbe und Schärfe des Gusses ausgezeichnet. Faisst (*Polyt. C.-B.* **1853**, 571; *J. B.* **1853**, 726). S. auch Haberland (*Dingl.* **162**, (1861) 316).

β) *Mit 80 % bis 50 % Cu. Gelbmessing.* β^1) Cu_4Zn und Cu_3Zn. — Legierungen nach diesen Formeln (mit 79.5 % und 74.5 % Cu) haben D. 8.650 und 8.576. Calvert u. Johnson. Eine Legierung, die sich in einer Fabrik zufällig gebildet hatte, entsprach nach Analysen F. Hoffmanns der Formel Cu_3Zn. (Gef. 74.31 % Cu, 25.34 Zn, ber. 74.513 u. 25.487). A. Bauer (*Ber.* **4**, (1871) 453).

β^2) Cu_2Zn. — Mit 66.0 % Cu. — Damit ein Messing von dieser Zus. aus der Lsg. der Karbonate oder Sulfite der Metalle und des Na in wss. KCN elektrolytisch fällt, muß man in dem Bade auf 1 T. Zn 3 T. Cu nehmen. Proctor (*Iron Age*, 6. Juni **1907**; *La Rev. él.* **8**, (1907) 222). D. 8.488, Calvert u. Johnson; 8.392. Crookewitt (*Spec. chem. de conjunct. metallorum, Amsterdam* **1848**; *J. B.* **1847/48**, 394).

β^3) Cu_3Zn_2. — Mit 59.0 % Cu. — D. 8.224. Crookewitt.

β^4) *Gewöhnliches Messing.* — Am meisten gebraucht werden die Legierungen mit 80% bis 60% Cu. In der Kälte sehr dehnbar, in der Glühhitze spröde. Nach CHARPY (*Bull. soc. d'encourag.* 95, (1906) 234) wird durch Erhitzen die Bruchfestigkeit und die Dehnbarkeit stark geschwächt, die Elastizitätsgrenze wenig beeinflußt. Messing mit 70% Cu, das völlig aus gesättigter α-Lsg. besteht, hat die Festigkeit 21 t auf 1 Quadratzoll. ROBERTS-AUSTEN. — Militärmusikinstrumente aus Messing müssen in Deutschland 70% bis 72% Cu enthalten. K. ARNDT (*Privatmitteilung*). Ein in pureanischen Gräbern des 16. Jahrhunderts gefundenes jedenfalls aus Spanien eingeführtes Messing, das mit einer grünen Patina bedeckt war, enthielt 68.90% Cu, 32.04 Zn, 1.05 Fe, Spuren Cl, 1.01 CO_2. TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] **31**, (1879) 151). — *Duranametall* enthält im Mittel 64.78 Cu, 29.50 Zn, 1.71 Fe, 1.70 Al, 2.20 Sn + Sb, nach Angabe der Fabrikanten auch Cd. D.[16] 8.077. Festigkeit 58 kg/qmm, Dehnung 14%, Streckgrenze 48 kg/qmm. VON KNORRE (*Z. angew. Chem.* **1894**, 238). — Jedenfalls mit Ferromangan als Reduktionsmittel hergestelltes Messing enthielt im Mittel 61.46% Cu, 35.98 Zn, 0.91 Fe, 0.76 Mn, 0.86 Pb. VON KNORRE (*Z. angew. Chem.* **1894**, 239). Andere Sorten:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu	71.5	71.0	71.36	71.89	70.29	70.16	70.1	65.8	61.59
Zn	28.5	27.6	28.15	27.63	29.26	27.45	29.9	31.8	35.30
Sn		Spur		0.85	0.17	0.79	Spur	0.25	0.25
Pb		1.3			0.28	0.20		2.15	2.86

	10	11	12	13	14	15	16	17
Cu	70.1	72.73	66.66	66	66.06	71.2	75.62	74.52
Zn	29.9	27.27	33.33	34	31.46	27.4	16.54	19.14
Sn					1.43		0.73	0.79
Pb					(Fe 0.88)	1.4	2.85	5.50

(1) käufliches, von unbekannter Herkunft, KARSTEN; (2) desgl., REGNAULT; (3) von Neustadt-Eberswalde, KUDERNATSCH (*Pogg.* **37**, (1836) 575); (4) von Augsburg, (5) aus England, (6) von Hegermühle, LAVATER (*J. prakt. Chem.* **3**, (1834) 198); (7) von Romilly, sehr dehnbar, aber zu zähe zum Drechseln, (8) von Stolberg, (9) von unbekannter Herkunft, CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* **5**, (1817) 321); (10) für Gardinenstangen sehr geschätzt, BISCHOFF (*Das Kupfer*, 159); (11) 12-lötiges Messing von Lüdenscheid; (12) 16-lötiges Messing von Lüdenscheid, etwas weicher als (11). BISCHOFF. Fast dieselbe Zus. haben das *Chrysorin*, eine feinkörnige Legierung, dem 18- bis 20-karätigen Gold ähnlich, RAUHENBERGER (*Polyt. Notizbl.* **1856**, 96); ferner *Prinzmetall, Prinz-Ruprechts-Metall, Bristoler Messing*, BISCHOFF, *mosaisches Gold*, HAMILTON u. PARKER (*Edinb. J. Sc.* **1826**; *Pogg.* **8**, (1826) 78) und guter dünner Messingdraht. BISCHOFF. (13) *Muntzmetall*, eignet sich vorzüglich zu Schiffbeschlägen, BOBIERRE (*Compt. rend.* **47**, 357; *J. B.* **1858**, 646) [vgl. a. β^7)]; (14) Uhrräder, FAISST (*Polyt. C.-B.* **1853**, 571; *J. B.* **1853**, 726); (15) chinesische Kanone, ROUX (*Compt. rend.* **52**, (1861) 1046); (16) Alte japanische Messingmünze; außerdem 1.99 As, 0.40 Sb, 1.76 Fe, 0.016 Ag, Spur Au, 0.09 S. GOWLAND (*Bull. soc. d'encourag.* **94**, bzw. [4] **10**, (1895) 590). (17) Japanische Messingvase aus dem 18. Jahrhundert; außerdem 0.12 As, Spur Sb, 0.15 Fe, Spur Schwefel. GOWLAND. — Bei der Herst. von eisernen Gefäßen gelangt Fe in das Messing. MONTUCCI (*Compt. rend.* **78**, (1874) 200). Viel Fe macht das Messing für elektrische Instrumente unbrauchbar. GAIFFE (*Compt. rend.* **78**, 152; *J. B.* **1874**, 1077).

β^5) *Schmiedbares Messing. Yellow Metal.* — Nach KESSLER (*Dingl.* **156**, (1860) 141) ist alles Kupferzink, das zwischen 61.54% bis 58.33% Cu enthält, in der Hitze schmiedbar; nach BEHRENS (*Das mkr. Gefüge etc.*, 99) bei Rotglut Messing mit 60% bis 50% Cu, wahrscheinlich infolge des Auftretens der Verb. CuZn. Näheres über Darst. bei BISCHOFF (*Das Kupfer*, 162). Von starkem Glanz, feinem dichtem Gefüge, großer Festigkeit und einer Farbe, die zwischen Tombak und Gelbmessing liegt. D.[10] 8.44. ELSNER (*Dingl.* **113**, 434; *J. B.* **1849**, 638). In Rotglut schmiedbar, in Weißglut spröde [?]. Beim Erhitzen nehmen Elastizitätsgrenze und Dehnung bis 200° zu und dann schnell ab, während die Bruchfestigkeit ständig abnimmt. CHARPY.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Cu	55.03	60	60.16	60.0	59.5	58.16	60.66	62.24	62.49
Zn	34.76	40	39.71	38.2	40.5	41.84	36.88	37.27	35.84
				Fe 1.8			Fe 0.74	0.12	0.40

(1) bis (6) Yellowmetall: (1) englisches; (2) von Hannover; (3) nach ELSNER; (4) nach GEDGE; (5) nach BOBIERRE; (6) nach REICH; (7) Uhrräder, noch mit 1.35% Zinn, FAISST; (8) Messing von Oker am Harz, enthält noch 0.59% Pb, STRENG (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **16**, Nr. 24; *J. B.* **1857**, 621); (9) chinesisches Kupfer, 3. Sorte, kupferrot, D. 8.45; enthält noch 0.07% Ag, 0.74 Ni. ONNEN. Ggw. von Fe und Pb üben höchst nachteiligen Einfluß auf die Schmiedbarkeit aus. REICH (*Arch. Pharm.* [2] **61**, 266; *J. B.* **1850**, 637). Nach GEDGE (*Dingl.* **158**, 273; *J. B.* **1860**, 685) ist die Legierung mit einem Gehalt von 1.8% Fe

kalt wie heiß bearbeitbar und widersteht gut dem Meerwasser. Einen Eisengehalt von 1 % bis 4 % weisen die als *Aichmetall*, *Sterrometall*, *Deltametall* bekannten Legierungen auf. Sie haben infolge eines fein gestrickten Gefüges größere Zugfestigkeit (bis doppelte) und größere Härte (z. B. 3.2 bis 3.3 bei 3 % Fe nach dem Abschrecken) als Messing; lassen sich vorzüglich polieren. Walzen und Ziehen befördert das faserige Gefüge. Behrens. Vgl. a. Cu und Fe.

β^6) *Messingschlaglot.* — Von sehr wechselnder Zus. (61.25 % bis 33.33 % Cu). Appelbaum (*Dingl.* **153**, (1859) 421) empfiehlt besonders eine Legierung mit 57.94 % Cu und 42.06 Zn (aus 85.42 Messing β^4) und 13.58 Zn bereitet). S. a. Bischoff (*Das Kupfer*, 164).

β^7) *Muntzmetall.* — Mit 60 % Cu. — Bei der Herst. werden, um die Verdampfungsverluste auszugleichen, 41 ½ bis 42 T. Zn auf 60 T. Cu verwendet. Huber (*Brass World*, Mai 1907; *Metall.* 4, (1907) 567). Siehe auch β^4). — Besteht aus einer festen Lsg. von Cu-Zn in Cu und aus einer später in sehr kleinen Kristallen erstarrenden festen Lsg. von Cu-Zn in einer der Verbb. mit größerem Gehalt an Zn. Der letztere Bestandteil wird leichter als der erstere durch NH_3 und Lösungsmittel angegriffen, ist keine wahre eutektische Legierung, und nimmt bei hoher Temp. an Menge zu, bei niedriger ab. Durch dreißigstündiges Erhitzen auf 450° verschwindet der zweite Bestandteil durch Lsg. im ersteren; wird die Temp. erhöht, so scheidet er sich allmählich wieder aus, löst den ersten, nach und nach beinahe völlig, und gibt die für *verbranntes Messing* charakteristischen groben Kristalle. E. A. Lewis (*J. Soc. Chem. Ind.* 22, (1903) 12). Durch Erhitzen über 720° läßt sich die Legierung nicht völlig in die β-Phase überführen; Abschrecken gibt keine reine gesättigte Lsg. dieser Phase. Hudson.

β^8) *Bathmetall.* — Mit 55 % Cu. — Sehr blaßgelb, fast weiß. — In einer gelben, kristallinisch-brüchigen Legierung von D. 7.94 fand Forbes (*Chem. Gaz.* **1854**, 353; *J. B.* **1854**, 779) 56.9 % Cu und 43.1 Zn. Zusammenschmelzen der beiden Metalle im genannten Verhältnis ergab eine weiße Legierung.

γ) *Mit 60 % bis 50 % Cu.* — *Hartes Gelbmessing*, häufig auch mit δ) zum Weißmessing gerechnet. Hellgelb.

δ) *Mit 50 % bis 10 % Cu.* δ^1) *Weissmessing.* — Messing mit 48 % Cu hat die Festigkeit 33 t auf 1 Quadratzoll. Roberts-Austen. Diese gesättigte Lsg. β bedingt die Festigkeit des Muntzmetalls; sie ist sehr spröde (nur in die Phase α eingebettet, etwas dehnbar), ziemlich hämmerbar bei Rotglut und darunter. Bengough u. Hudson. Ein Weißmessing aus Lüdenscheid hatte 20 % Cu, eine *Platine* genannte Sorte aus Birmingham 43 % Cu. — Als ein Messing, das Fe vor Rost schützt, nennt Mallet das mit 25.4 % Cu. Alles Messing, das mehr als 31 % Cu enthält, befördert, wie Cu, das Verrosten des dasselbe berührenden Eisens. Bischoff.

δ^2) CuZn. — Mit 49.3 % Cu. D. 7.808. Calveet u. Johnson. Spezifische elektrische Leitfähigkeit 34.5 reziproke Ohm, Temperaturkoeffizient 0.00515. Liebenow.

δ^3) Cu_2Zn_3. — Mit 39.3 % Cu. — Ist als Verb. wohl in vielen Fällen anzunehmen, die früher auf $CuZn_2$ gedeutet worden sind. V. E. Tafel (*Metall.* **5**, (1908) 380).

δ^4) Cu_3Zn_5. — Mit 38.6 % Cu. — D. 7.939. Crookewitt.

δ^5) $CuZn_2$. — Mit 32.8 % Cu. — Taucht man ein Gußstück aus gleichen Teilen Cu und Zn 8 Tage in eine mit verd. HCl hergestellte $PbCl_2$-Paste, so erhält man ein poröses Aggregat kleiner Kristalle. (Gef. 33.2 % Cu, ber. 32.9). Le Chatelier (*Compt. rend.* **120**, (1895) 836). D. 7.859. Calvert u. Johnson.

δ^6) $CuZn_3$. — Mit 24.5 % Cu. — D. 7.736. Calvert u. Johnson.

δ^7) $CuZn_4$. — Mit 19.6 % Cu. — Weiße Kristallite, die von h. wss. KOH langsam angegriffen werden und sich dabei gleichmäßig mit Cu überziehen. Charpy. D. 7.445. Calvert u. Johnson.

δ^8) $CuZn_5$. — Mit 16.3 % Cu. — D. 7.442. Calvert u. Johnson.

c) *Kolloidales Kupferzink.* — Durch Zerstäuben von Messing (auf die S. 632 beschriebene Art) erhält man ein braunes Methylalkosol. The Svedberg (*Ber.* 38, (1905) 3620).

II. Kupfer, Zink und Stickstoff. *Zinknitrat-Cuprioxyd.* $Zn(NO_3)_2,3CuO,3H_2O$. — Als Hexolsalz $Cu_2(OH)_4,Cu(OH)_2,Zn(NO_3)_2$ aufzufassen. A. Werner (*Ber.* **40**, (1907) 4445). — Man läßt in der Kälte oder (schneller!) auf dem Wasserbade oder in Siedhitze braunes $4CuO,H_2O$ oder blaues $Cu(OH)_2$ auf wss. $Zn(NO_3)_2$

beliebiger Konzentration wirken. — Grünes Pulver, das aus monoklinen im Gemisch mit hexagonalen Blättchen besteht, die häufig zu Sternen vereinigt sind. Isomorph mit $4CuO,N_2O_5,3H_2O$. MAILHE (*Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 381).

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.		
ZnO	16.8	17	16.7	16.9
N_2O_5	22.5	21	20.9	21
CuO	49.3	49	49.1	49.3

III. Kupfer, Zink und Schwefel. A. *Zinksulfid-Cuprosulfid.* — Legierungen kommen im zinkhaltigen Kupferstein vor. — Es ist nicht möglich, künstliches Cuprosulfid mit mehr als 80% Zinkblende in einigermaßen größeren Mengen ohne oder bei Ggw. von S zusammenzuschmelzen, da so hohe Temp. erforderlich ist, daß die M. ins Sieden gerät und zum größten Teil hochgeschleudert wird. — Schwarzgrau, bei hohem Gehalt an ZnS oft sehr porös und ziemlich spröde. — Für das System Cu_2S: Zinkblende schwankt die eutektische Temp. zwischen 1087° und 1169°. Der obere Erstarrungspunkt steigt mit zunehmendem Gehalt an ZnS (z. B. durch 2% von 1111° auf 1136° bzw. 1133°). Ein vom Cu_2S abwärts gehender Ast des Diagramms konnte nicht gefunden werden. Auf dem anderen Ast scheidet sich wahrscheinlich ZnS ab, auf der eutektischen Linie Cu_mS_n allein oder im Gemenge mit sehr wenig ZnS. Ein Maximum wurde nicht gefunden. Die optische Untersuchung der Schliffbilder ergibt bei einer Legierung mit 1% ZnS schon deutlich dunklere Einsprenglinge, die mit steigendem Gehalt an ZnS gleichmäßig an Umfang zunehmen, ohne daß ein Umschlag im Gefüge eintritt. Bei den ohne Zusatz von S erschmolzenen Königen ist zuweilen ein rötlicher Körper (jedenfalls Cu) eingesprengt. K. FRIEDRICH (*Metall.* 5, (1908) 118).

B. *Zinksulfat-Cuprioxyde.* a) $7ZnSO_4,24CuO,xH_2O$. Man verfährt wie bei b, α) in der Kälte. Die Einw. ist sehr langsam. Hellblau. (Gef. auf 4 Mol. CuO 1.164 Mol. $ZnSO_4$, ber. 1.166). RECOURA (*Compt. rend.* 132, (1901) 1414).

b) $ZnSO_4,3CuO$. α) *Mit* 1 (?) *Mol.* H_2O. — Man erhitzt eine über frisch bereitetem $Cu(OH)_2$ stehende Lösung von $ZnSO_4$ allmählich unter Rühren bis zum Sieden, läßt wenige Minuten kochen und wäscht sorgsam. Zwischen 70° und 75° schlägt die Farbe des $Cu(OH)_2$ plötzlich um. Die Mutterlauge enthält kein Cu und weist denselben Verlust an $ZnSO_4$ auf, wie lange auch das Kochen dauert. — Hellbläulichgrüne Flocken. Kochende Lsg. von Na_2CO_3 entzieht nur sehr wenig H_2SO_4. (Gef. auf 4 Mol. CuO 1.337 Mol. $ZnSO_4$; ber. 1.333. Der Gehalt an H_2O wurde nicht bestimmt). RECOURA.

β) *Mit* 5 *Mol.* H_2O. — Ist als Hexolsalz (vgl. II.) aufzufassen. A. WERNER. — $4CuO,H_2O$ wirkt bei 80° bis 90° auf $ZnSO_4$-Lsg. mit weniger als $^1/_{30}$ bis $^1/_6$ Mol. in 1 l unter B. blaugrüner hexagonaler Blättchen mit konstanter Auslöschung, die also zu einem hexagonalen Prisma (parallel p) gehören. Verliert das Kristallwasser bei 200° bis 250°. Die Verb. entsteht auch aus $^1/_4$ bis $^1/_6$ Mol. $ZnSO_4$ in 1 l durch wenig $4CuO,H_2O$; mehr bildet ein Gemenge mit $2ZnSO_4,3CuO,12H_2O$. MAILHE (*a. a. O.*, 388; *Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 169).

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.			
ZnO	16.6	16.7	16.4	16.5	16.75
SO_3	16.4	17	16.67	16.6	16.9
CuO	48.5	48.2	48.1	48.6	49

c) $ZnSO_4,2CuO,5H_2O$. — $4CuO,H_2O$ gibt mit $ZnSO_4$-Lsg., die zwischen 1 Mol. und $^1/_4$ Mol. in 1 l enthält, wenn auf 100 g Lsg. 0.40 bis 0.60 g CuO kommen, in der Kälte und Wärme zuerst blaue kleine sechsseitige Blättchen. Bei weiterer Einw. von mehr $4CuO,H_2O$ entsteht d). MAILHE.

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.	
ZnO	20	20.5	19.6
SO_3	19.5	18.8	18.6
CuO	38.8	38.7	39

d) $2ZnSO_4,3CuO,12H_2O$. — $4CuO,H_2O$ in nicht zu kleiner Menge läßt man auf $ZnSO_4$-Lsg. ($^1/_2$ Mol. in 1 l) wirken. Wenig $4CuO,H_2O$ gibt nach 7 bis 8 Stunden Salz c), die kupferhaltige Fl. mit mehr feuchten $4CuO,H_2O$ nach einigen T en die Verb. d), die sich auch bei weiterer Behandlung mit $4CuO,H_2O$ nicht ändert. Bei 70° ist die Rk. in einigen Stunden beendet. Zur B. der Verb. schein die Fl. schon Cu enthalten zu müssen. Bei 1 bis 3 Mol. $ZnSO_4,7H_2O$ in 1 l entsteht ein Gemenge mit dem isomorphen $3ZnO,2CuSO_4,12H_2O$, auch wenn von Anfang an mehr als 1.5 g CuO auf 100 ccm Lsg. vorhanden sind. — Grünes aus viereckigen Blättchen bestehendes Pulver. MAILHE.

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.	
ZnC	20.9	20.8	20.5
SO_3	20.6	20.8	20.5
CuO	30.7	30.4	31

C. *Zinkoxyd-Cuprisulfat.* a) $3ZnO,2CuSO_4,12H_2O$. — $4CuO,H_2O$ gibt mit $ZnSO_4$-Lsgg., die 3 bis 2 Mol. in 1 l enthalten, wenn 0.5 g CuO auf 100 ccm kommt, nach 8 bis 10 Min. ein grünes aus quadratischen Blättchen bestehendes Pulver. 100 ccm der Lsg. mit 3 Mol. $ZnSO_4,7H_2O$ lösen 0.61 g [ist jedenfalls ein Druckfehler für 0.16 g, P.] CuO. Bei mehr $4CuO,H_2O$ erhält man isomorphe Blättchen mit 25.2 % ZnO, 25.5 CuO, 21 SO_3; gelöst sind 0.20 bis 0.25 g CuO; bei weiterer Behandlung mit $4CuO,H_2O$ entsteht schließlich $2ZnSO_4,3CuO,12H_2O$. Verliert das Kristall-W. bei 200° bis 250°. MAILHE.

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.	
ZnO	31.2	30.6	31
CuO	20.4	21	20.8
SO_3	20.6	21	20.8

b) $2ZnO,CuSO_4,21H_2O$. — Beim Laugen gerösteter Pyrite mit verd. HCl erhält man blaugrüne Kristalle, die (abgesehen von Verunreinigungen) diese Formel haben. LARSEN (*Teknisk Tidsskr.* 26, 91; *Chem. Ztg. Rep.* 20, (1896) 317). [Analysenzahlen fehlen in dem allein zugänglichen Referat. P.]

D. *Zinkcuprisulfate.* D[1]. *Basische.* — *Serpierit,* ein basisches wasserhaltiges Doppelsulfat aus Laurium bildet sehr kleine Nadeln. (Kristallographisches a. a. O.) DES CLOIZEAUX (*Bull. soc. franç. minér.*; *J. B.* **1881**, 1372); BERTRAND u. DES CLOIZEAUX (*Z. Kryst.* 6, (1883) 298). — Als *Cuprogoslarit* bezeichnet ROGERS (*Kansas Univ. Quart.* **1899**, 105; *C.-B.* **1900**, I, 485) grünlichblaue durchsichtige Krusten auf den Wänden der Zinkgrube von Galena (Cherokee Co., Kansas) mit 23.83 % ZnO, 6.68 CuO, 27.02 SO_3, 41.76 H_2O, 0.13 FeO, 0.58 Unlöslichem.

D[2]. *Normale.* — Der *Brochantit* kann bis 8.2 % ZnO enthalten. — a) *Mischkristalle.* Läßt man die Mischung der Lsgg. von $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ kristallisieren, so entstehen bei 0 % bis 2.32 % $CuSO_4,7H_2O$ rhombische Mischkristalle (fast farblose dem $ZnSO_4,7H_2O$ vollkommen ähnliche Säulen), bei 16.65 % bis 34.41 % $CuSO_4,7H_2O$ monokline Mischkristalle (blaßblaue Pseudorhomboeder), bei 92.02 % bis 100 % $CuSO_4,5H_2O$ trikline dunkelblaue (dem reinen $CuSO_4,5H_2O$ ganz ähnliche) Mischkristalle. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 573). Die Grenzen der stabilen Mischkristalle sind bei 18° in Prozentmolekülen Cu: 0 bis 1.97, 14.9 bis 31.9, 82.8 bis 100, die der gesättigten Lsgg. 0 bis 8.36, 8.36 bis 21.5, 21.5 bis 100 %. STORTENBEKER (*Z. physik. Chem.* 22, (1897), 60; vgl. ebenda **17**, (1895) 650). Die Grenzen sind 0 bis 2.2, 14.7 bis 35.3 88.4 bis 100 Mol.-% $CuSO_4$; die Dampfspannungen in mm Hg 10.5 bis 9.8, 9.3 bis 9.4, 3.8 bis 5.8. HOLLMANN (*Z. physik. Chem.* **37**, (1901) 207). Bei 40° wird das $ZnSO_4,7H_2O$ durch $(Zn,Cu)SO_4,6H_2O$ verdrängt, bei 45° das monokline Heptahydrat durch $(Zn,Cu)SO_4,5H_2O$ im Gemenge mit $(Zn,Cu)SO_4,6H_2O$. Auch bei 50° und 55° entstehen beide Hydrate. Bei 56° geht $CuSO_4,5H_2O$ in ein niederes Hydrat [vgl. COHEN (*Z. physik. Chem.* **31**, (1899) 174)] über. In Lsgg., die zwei Formen von Kristallen (trikline und monokline, monokline und orthorhombische) bilden, bleibt der Gehalt an $CuSO_4$ in der Lsg. mit steigender Temp. nahezu konstant, während der an $ZnSO_4$ sehr stark wächst. FOOTE (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 418). Zwischen 38° und 38.75° sind stabil Mischkristalle des rhombischen Heptahydrats, des monoklinen Hexa- und Heptahydrats, des triklinen Pentahydrats. Das monokline Heptahydrat und das trikline Pentahydrat sind wenig über 45° im Gleichgewicht. Das unter gewöhnlichen Umständen instabile monokline Heptahydrat wandelt sich bei 32° in das erst bei 38.75° absolut stabile

monokline Hexahydrat um. HOLLMANN (*Z. physik. Chem.* **54**, (1906) 105). Für Aenderungen im Gehalt an Zn und für das Verhalten u. Mk. gilt ähnliches wie für $(Mn,Cu)SO_4,xH_2O$ (S. 1217). STORTENBEKER (*Z. physik. Chem.* **34**, (1900) 117). Das Gemisch kristallisiert bei überwiegendem $ZnSO_4$ in der Form des $FeSO_4,7H_2O$ mit 7 Mol. H_2O, bei vorwiegendem $CuSO_4$ in der Gestalt des letzteren mit 5 Mol. H_2O. MITSCHERLICH. Damit Kristalle in der Form des $CuSO_4,5H_2O$ erhalten werden, müssen auf 1 Mol. $ZnSO_4,7H_2O$ mindestens 5 Mol. $CuSO_4,5H_2O$ vorhanden sein, RAMMELSBERG (*Pogg.* **91**, 321; *J. B.* **1854**, 14); wenigstens 13 Mol. $CuSO_4,5H_2O$; beim Uebergang in die Form des $FeSO_4,7H_2O$ springt der Gehalt an ZnO von 2.3% auf 18.9%. WELTZIEN (*Ann.* **91**, 293; *J. B.* **1854**, 15). Beträgt die Menge des $ZnSO_4,7H_2O$ 25% der Gesamtmenge beider Sulfate, so erhält man aus übersättigten Lsgg. bei Impfung mit der entsprechenden Kristallform keine rhombischen Heptahydrate, leicht aber quadratische Hexahydrate und monokline Heptahydrate. Bei gleichen Teilen und 7 T. $CuSO_4,5H_2O$ auf 5 T. $ZnSO_4,7H_2O$ können außer den beiden letzteren Typen auch trikline Pentahydrate und rhombische Heptahydrate, letztere aus gleichen Teilen am leichtesten, kristallisieren Aus einer Lsg. mit 7 T. $CuSO_4,5H_2O$ und 5 T. $ZnSO_4,7H_2O$ scheidet sich bei 15° triklines Pentahydrat mit 0.2151 g Cu und 0.0247 g ZnO in 0.9337 g Substanz, entsprechend 0.8466 g $CuSO_4,5H_2O$ und 0.0764 g $ZnSO_4,5H_2O$ ab. Eine übersättigte Lsg. von 7 T. $CuSO_4,5H_2O$ und 5.06 T. $ZnSO_4,7H_2O$ gibt durch eine Spur gewöhnliches Nickelsulfat [wohl $NiSO_4,6H_2O$, P.] leicht 1 cm lange und längere Kristalle von quadratischem Hexahydrat, die mehrere Wochen in ihrer Mutterlauge beständig sind, schließlich aber an der Luft sehr schnell, unter Opakwerden, in das Pentahydrat übergehen. Sie enthielten in 1.0126 g 0.1694 g Cu und 0.0868 Zn, entsprechend 0.7155 g $CuSO_46H_2O$ und 0.2881 g $ZnSO_4,6H_2O$. Eine Spur $CoSO_4,7H_2O$ scheidet aus einer übersättigten Lsg. von 6 T. $CuSO_4,5H_2O$ und 4.5 T. $ZnSO_4,7H_2O$ durchscheinende monokline Kristalle des Heptahydrats ab, die auch aus den quadratischen Oktaedern bei Impfung der Fl. mit $FeSO_4,7H_2O$ oder $CoSO_4,7H_2O$ entstehen, und durch triklines Pentahydrat zerstört werden. Sie enthielten in 1.0079 g 0.1299 g Cu und 0.1189 g ZnO, entsprechend 0.5856 g $CuSO_4,7H_2O$ und 0.4211 $ZnSO_4,7H_2O$. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Compt. rend.* **66**, (1868) 497; *Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, (1869) 284). Die Kristalle enthalten 23.28% $ZnSO_4,5H_2O$ und 44.30% $CuSO_4,7H_2O$ mit den Wärmeentwicklungen beim Lösen von 1 Aeq. in 1 l bei ersterem —1166, bei letzterem —2060 cal. FAVRE u. VALSON (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1144, 1376; **75**, (1872) 330, 385, 1066; **77**, (1873) 577; *J. B.* **1872**, 74).

b) $2ZnSO_4,CuSO_4,xH_2O$. α) *Allgemeines.* — $CuSO_4,5H_2O$ löst sich sehr langsam in gesättigter Lsg. von $ZnSO_4$; $ZnSO_4,7H_2O$ reichlich in gesättigter Lsg. von $CuSO_4$; in beiden Fällen verwandelt sich der ungelöst bleibende Teil des zugesetzten Salzes in Doppelsalz. KARSTEN.

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man verfährt wie bei der Darst. von 2 $FeSO_4,CuSO_4,3H_2O$. — Weiße kleine Kristalle mit 25.02% Zn, 11.34 Cu, 54.72 SO_4 (Zn : Cu : SO_4 : H_2O gef. 38 : 18 : 57 : 57). SCOTT (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 566).

γ) *Mit* 21 *Mol.* H_2O. — Man versetzt eine gesättigte Lsg. von $CuSO_4$ mit so viel $ZnSO_4,7H_2O$ wie sie aufzunehmen vermag und läßt freiwillig verdunsten. — Mit dem entsprechenden Co-Doppelsalz isomorph, weil letzteres in der Lsg. fortwächst. VON HAUER (*Pogg.* **125**, 637; *J. B.* **1865**, 272).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		v. HAUER.
2ZnO	162	18.85	
CuO	79.5	9.25	9.44
$3SO_3$	240	27.92	28.18
$21H_2O$	378	43.98	43.95
$2ZnSO_4,CuSO_4,21H_2O$	895.5	100.00	

c) $3ZnSO_4,CuSO,28H_2O$. — Wird als *Vitriol mixte Chypre* aus den Kupfererzen von Chessy gewonnen. — 1. Aus einer wss. Mischung von 1 Mol. $CuSO_4,5H_2O$ und 3 Mol. $ZnSO_4,7H_2O$ schießt diese Verb. in großen hellblauen monoklinen Prismen an. Aus der gleicher Mol. scheiden sich zuerst ²/₃ des $CuSO_4,5H_2O$ aus. LEFORT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **23**, 95; *J. B.* **1847/48**, 445). — 2. Läßt sich aus übersättigten Lsgg. sowohl durch $CuSO_4,5H_2O$ als auch durch $ZnSO_4,7H_2O$ auskristallisieren. J. M. THOMSON u. POPPLEWELL BLOXAM (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 383). — Kurze Nadeln; bei der Fällung durch $ZnSO_4,7H_2O$ bis fast zum Ende der Kristallisation dem $ZnSO_4,7H_2O$ sehr ähnliche lange Nadeln; bei der langsameren durch $CuSO_4,5H_2O$ sofort kurze. J. M. THOMSON u. POPPLEWELL BLOXAM. Form des $FeSO_4,7H_2O$, aber mit sehr einfachen Kombinationen. NICKLÈS (*Ann. Chim. Phys.*

[3] 23, 104; *J. B.* 1847/48, 445). — Verwittert ziemlich leicht an der Luft, verliert neben H_2SO_4 oder bei 100° bis 120° 37.36 % H_2O (für 24 Mol. ber. 37.68) und wird völlig weiß, aber erst über 300° vollständig wasserfrei. — 100 T. W. von 8° lösen 80 T. der Verb.; sd. W. löst in allen Verhältnissen. Kristallisiert aus den Lsgg. unverändert. LEFORT.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		LEFORT (Mittel).
3ZnO	243	21.19	
CuO	79.5	6.93	6.94
$4SO_3$	320	27.92	28.26
$28H_2O$	504	43.96	44.37
$3ZnSO_4,CuSO_4,28H_2O$	1146.5	100.00	

WOLLASTON (*Ann. Phil.* 11, (1818) 283) fand auf 1 Mol. $CuSO_4$ 4 Mol. $ZnSO_4$.

D[3]. *Saures.* $2(ZnSO_4,CuSO_4),H_2SO_4$. — Man erhitzt die Lsg. der Bestandteile in möglichst wenig W. mit einem großen Ueberschuß von konz. H_2SO_4 auf 200°. — Rosenfarben. A. ÉTARD (*Compt. rend.* 87, (1878) 602).

E. *Mischkristalle von* $(NH_4)_2SO_4,ZnSO_4$ *und* $CuSO_4$. — $2(NH_4)_2SO_4,ZnSO_4,CuSO_4,12H_2O$ bildet lichtblaue große Tafeln und Säulen. (Gef. 12.99 % $(NH_4)_2O$, 10.12 ZnO, 9.90 CuO, 40.02 SO_3, 26.97 H_2O; ber. von JÖRGENSEN 12.99, 10.14, 9.93, 33.98, 26.98). VOHL (*Ann.* 94, 62; *C.-B.* 1855, 308). Vgl. a. FOCK (*Z. Kryst.* 28, (1897) 394).

IV. Kupfer, Zink und Selen. *Zinksulfat-Cupriselenat.* $3ZnSO_4,CuSeO_4,28H_2O$. — Aus der Lsg. von $ZnSO_4$ und etwa 1/3 Mol. $CuSeO_4$ kristallisiert zuerst etwas Salz von Form und Farbe des $CuSO_4,5H_2O$, dann gut ausgebildete blaßblaue Mischkristalle in der Form des $FeSO_4,7H_2O$. (Gef. 21.54 % ZnO, 6.05 CuO, 20.91 SO_3, 8.44 SeO; ber. von JÖRGENSEN 20.35; 6.66; 20.1; 10.67). WOHLWILL (*Isomorphe Mischungen d. selens. Salze, Göttingen* 1860, 45).

V. Kupfer, Zink und Halogene. A. *Zinkchlorid-Cuprioxyd.* $ZnCl_2,3CuO,4H_2O$. — Nach A. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4445) das Hexolsalz $Cu_2(OH)_4,Cu(OH)_2,ZnCl_2,H_2O$. — Das braune $4CuO,H_2O$ gibt mit $ZnCl_2$, schnell beim Kochen, ein grünes in hexagonalen Blättchen kristallisiertes Pulver, das durch W. nicht zers. wird. MAILHE (*Compt. rend.* 133, (1901) 226; *Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 377; *Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 168).

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.	
Zn	14.6	15	15
Cl	15.9	16.5	16.3
CuO	53.3	52.8	52.9

B. *Zinkoxychlorid-Cuprioxyd.* $ZnO,2ZnCl_2,5CuO,6H_2O$. — Man kocht frisch gefälltes noch feuchtes CuO mit $ZnCl_2$-Lsg. mehrere Stunden, wäscht durch Dekantieren und trocknet bei 100°. — Grünes Pulver. G. ANDRÉ (*Compt. rend.* 106, (1888) 855).

C. *Zinkbromid-Cuprioxyd.* $ZnBr_2,3CuO$. a) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Aus CuO und h. Lsg. von $ZnBr_2$. MAILHE (Nur *Compt. rend.* 133, (1901) 226 angegeben).

b) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Entsteht wie A). — Grünes Pulver aus hexagonalen länglichen Blättchen, die oft zu sechsstrahligen Sternen vereinigt sind. MAILHE.

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.	
Zn	12.2	12	12.2
Br	29.9	29.7	29.6
CuO	44.3	45	44.6

VI. Kupfer, Zink und Phosphor. *Zinkcuprophosphid.* $Zn_3P,10Cu_3P$. — Schmelzen von Messing mit wasserfreier H_3PO_4 und Kohlenpulver unter

einer Boraxdecke gibt einen gut geflossenen spröden bläulichweißen König von blättrig-kristallinischem Bruch. Hvoslef (*Ann.* **100**, 99; *J. B.* **1856**, 286).

	Berechnet von Jörgensen.	Hvoslef.
Zn	7.99	7.58
Cu	78.04	77.54
P	13.97	14.84
$Zn_3P,10Cu_3P$	100.00	99.96

VII. Kupfer, Zink und Kohlenstoff. A. *Zinkcuprikarbonate.* — a) Der *Aurichalcit* besteht wohl aus Mischungen der basischen Karbonate. Blaß- bis spangrüne perlglänzende Nadeln, auch körnig und blättrig. Härte 2. D. 3.54 bis 3.69. Penfield (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **41**, (1891) 106). — Th. Böttger (*Pogg.* **48**, (1839) 495) fand: 45.73 % ZnO, 28.27 CuO, 16.06 CO_2, 9.94 H_2O. Diese Ergebnisse und die Analysen von Connel (*N. Edinb. Phil. J.* **45**, (1848) 36) und Delesse (*Ann. Chim. Phys.* [3] **18**, (1846) 478) führen zu der Formel $3ZnO,2CuO,2CO_2,3H_2O$. Nach Belar (*Z. Krist.* **17**, (1890) 113) ist das Verhältnis (ZnO + CuO): CO_2 = 2.5 : 1 bis 3.6 : 1. Eine Probe aus Moravicza gab 54.13 % ZnO, 20.91 CuO, 11.43 CO_2, 13.53 H_2O, Ergebnisse, die etwa der Formel $5ZnO,2CuO,2CO_2,5H_2O$ entsprechen. Penfield fand 53.67 % ZnO, 20.60 CuO, 16.06 CO_2. 10.02 H_2O, woraus sich, wie aus den Zahlen von Collins (*Min. Mag.* **10**, 15; *Rammelsberg's Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., 2. Suppl., *Leipzig* **1895**, 95), die Formel $5ZnO,2CuO,3CO_2,4H_2O$ herleiten würde. Einen anderen Gehalt an W. (7 Mol. H_2O) geben die Zahlen von Jannetaz (*Bull. soc. franç. minér.* **8**, 43; *Rammelsberg, a. a. O.*). — Aurichalcit fand in den Schlacken einer Bleihütte Michel (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 274).

b) *Buratit* ist kalkhaltiger Aurichalcit. Analysen: Delesse.

c) *Messingblüte* ist eine Abart die Aurichalcits. Lichtgrünlichblau, strahlig bis faserig. (Gef. 56.34 % ZnO, 18.76 CuO, 14.35 CO_2, 10.55 H_2O, so daß vielleicht $9ZnO,3CuO,4CO_2,8H_2O$ vorliegt). Risse (*Verh. naturhist. Ver. Rheinl. u. Westfalen* **1862**, I, 87; *J. B.* **1862**, 759).

B. *Zinkcuprotartrat.* $Zn_3(H_9Cu_4C_{12}O_{19})_2$ (?). — $ZnSO_4$ gibt in Alkalicuprotartrat einen hellblauen Nd. Ll. in W. und im Ueberschuß des Alkalisalzes. Masson u. Steele (*J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 731).

C. *Zinkcuprocyanid.* — KCN,CuCN gibt mit Zinksalzen einen weißen Nd., der in Säuren unter Abspaltung von HCN löslich ist. Ittner. — 3KCN,CuCN gibt kurze weiße Flocken. Gmelin.

D. *Zinkcuprirhodanid.* — Zusatz von wenig $(NH_4)SCN$ zu einer Zn und Cu enthaltenden Lsg. gibt braunviolette Mischkristalle, die sich bei 120° nicht verändern. Behrens (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **10**, (1891) 59).

VIII. Kupfer, Zink und andere Metalle. A. *Mischkristalle von K_2SO_4,$ZnSO_4$ und $CuSO_4$.* — $2K_2SO_4,ZnSO_4,CuSO_4,12H_2O$ bildet lichtblaue große Tafeln und Säulen. Gef. 21.6 % K_2O, 8.8 ZnO, 8.5 CuO, 35.66 SO_3, 25.44 H_2O. Bette (*Ann.* **14**, (1835) 284). Gef. 21.3 % K_2O, 9.15 ZnO, 8.96 CuO, 36.2 SO_3, 24.4 H_2O. Vohl. (Ber. 21.25, 9.16, 8.99, 36.18, 24.42, Jörgensen).

B. *Kaliummagnesiumzinkcuprisulfat.* $3K_2SO_4,MgSO_4,ZnSO_4,CuSO_4,18H_2O$. — Hellblaue große monokline Säulen und Tafeln, die bei 150° sämtliches W. verlieren und noch unter der Rotglut zu einer gelblichgrünen Fl. schmelzen. Letztere wird beim Erkalten zuerst smaragdgrün, dann erstarrt sie weiß und kristallisch. Die Lsg. des Rückstandes in W. gibt beim Verdunsten das ursprüngliche Salz. Gef. 21.95 % K_2O, 3.18 MgO, 6.45 ZnO, 6.15 CuO, 37.30 SO_3, 24.97 H_2O (ber. 22, 3.19, 6.3, 6.19, 37.31, 25.01). Vohl.

C. *Aluminium, Zink und Kupfer. Aluminiummessing.* — Man setzt Al dem unter einer Kohlendecke geschmolzenen Messing zu und rührt sorgfältig; Umschmelzen wirkt leicht schädlich. Behrens (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier.*, *Hamburg* **1894**, 117).

Das Gefüge zeigt blattähnliche gefiederte Kristallgebilde mit welligen Biegungen, so daß das Ansehen unregelmäßig wird. Wss. NH_3 greift vorwiegend das Netzwerk zwischen den Kristallen an im Gegensatz zu dem Verhalten bei Aluminiumbronze und Messing, so daß Al sich wohl zu dem kupferreichen Gemengteil gesellt. Hämmern und Walzen zerstört das kristallinische Gefüge; Ausglühen stellt das Netz-

werk wieder her und erzeugt schließlich Kristallstäbchen wie bei 10%ig. Aluminumbronze. Die Härte steigt erst bei 5% Al über die von hartgezogenem Messing. Behrens. — Struktur und physikalische Eigenschaften gleichen denen von Messing, in dem 7% Zn durch 2% Al ersetzt sind. Setzt man zu Messing mit 60% Cu 0.5% Al, so wird die Mikrostruktur nicht geändert; von 1% Al ab sondern sich die Kristalle von CuZn mehr ab; bei 2% Al erscheinen Polyeder wie im Messing mit weniger als 55% Cu; bei 5% Al in diesen kleine Kristalle wie beim Kupferzink mit 50% Cu; bei 7% Al sind die Polyeder von einer schwarzen Zone umgeben; bei 10% Al wird die Legierung sehr spröde. Aehnliche Aenderungen erfährt die Mikrostruktur von Messing mit 70% Cu, sobald der Zusatz von Al 3% übersteigt. Al erhöht die Bruchfestigkeit und Elastizitätsgrenze von Messing langsam, den Stoßwiderstand beträchtlich, wenn es in kleinen Mengen zugegen ist, die Härte erst von einer gewissen Menge ab, dann aber sehr bedeutend, so daß z. B. eine Legierung aus 70% Cu, 20 Zn, 10 Al sich nicht mehr bearbeiten läßt. Die Dehnbarkeit wird erst etwas erhöht, dann vermindert. Messing mit 60% Cu läßt sich bei Zusatz von 0.5% bis 4% Al heiß gut bearbeiten, von 6% Al ab nicht mehr walzen. Die Farbe wird durch 0.5% bis 5% Al schön goldgelb, dann rosa, bei 7% Al dichroitisch (rosa und grau), bei 10% Al silberweiß. Guillet (*Rev. Mét.* 2, (1905) 111). Zusatz von Al zum Messing erhöht die Zugfestigkeit und Dehnbarkeit und macht bei Rotglut schmiedbar. J. W. Richards (*Aluminium*, 3. Aufl., *Philadelphia* **1896**, 530). Vgl. a. Kiliani (*Die Anlagen der Aluminium-Industrie-Act.-Ges., Neuhausen* **1890**, 132).

Eine Legierung im Verhältnis der Atomgewichte wird erhalten, wenn man in 65.4 T. geschmolzenes Zn 27.1 T. Al und dann 28.4 T. Si einträgt und diese Schmelze in 63.6 T. geschmolzenes Cu einschüttet. Sie dient als Ausgangsmaterial für die Herst. anderer Legierungen aus Cu, Zn und Al, die 63 bis 100 kg Zugfestigkeit haben, teilweise so zähe wie Stahl sind, und chemischen Agentien (wie Seewasser, H_3PO_4, CH_3CO_2H) gut widerstehen. A. Jacobsen (*D. R.-P.* 155908 (1903)). — Eine Legierung aus 2% Al, 88% Zn und 10% Cu ist weicher als eine ohne Aluminium. Man schmilzt das Cu, gibt etwas kaltes Zn zu, gießt in die geschmolzene Hauptmenge Zn, rührt, gibt zu dem guten Fluß Al, rührt, gießt in Platten, läßt erkalten und schmilzt unter kleinen Stücken Holzkohle um. Die Oberfläche der Legierung gleicht oxydiertem Silber. (*Eng. Min. J.* **80**, (1905) 638). — Bringt man eine Legierung aus 2½ T. Al und 40 T. Zn unter einer Nitratdecke in 50 T. geschmolzenes Cu ein, rührt und erhitzt höher zur Verjagung eines Teils des Zn, so erhält man eine goldähnliche Legierung, die hämmerbar und luftbeständig ist. Sugg (*Engl. P.* 24704 (1893); *J. B.* **1895**, 889). — Eine Legierung aus 90% Zn und je 5% Cu und Al schrumpft nicht und zeigt keine Kristallisation, eine aus 87.5% Zn und je 6.25% Al und Cu ist dabei härter. Leddel (*Am. P.* 901014 (1908); *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 612; *Metall.* **6**, (1909) 26). — Schon ¼% Al erhöht die Zugfestigkeit des Messings; eine Legierung mit 2% Al bei 40% Zn ist sehr fest, mit 3% Al spröde, erst wieder fest, wenn der Gehalt an Zn auf 33% bis 34% herabgesetzt wird; D. 8 bis 8.5. Regelsberger (*Z. angew. Chem.* **1891**, 475). — Al, das Cu und Zn [wohl in kleinen Mengen, P.] enthält, hat keine größere Bruchfestigkeit als Al und wird durch Atmosphärilien stark angegriffen. E. Wilson (*Electrician* **61**, 837: *Sc. Abstr.* [B] **11**, (1908) 512). Eine Legierung mit 1% Al und 30% Zn hat bei allen Tempp. größere Bruchfestigkeit als Bronze. Le Chatelier (*Gén. civ.* **1891**; *Wied. Ann. Beibl.* **16**, (1892) 121). Steigt der Gehalt an Al von 1% bis 4.5%, so nimmt die Zugfestigkeit von 40 auf 69 kg/qmm zu, die Dehnbarkeit von 50% auf 6.5% ab. Tetmeyer (*Dingl.* **275**, (1890) 254). Zusatz von 2% bis 3% Al verdoppelt die Festigkeit des Messings. E. H. u. A. H. Cowles u. Mabery (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, (1885) 311). Zusatz von 50 g Al auf je 22 kg Cu und Zn gibt eine orangefarbene Legierung, die leicht fließt. (*Brass World*, Mai **1907**; *Metall.* **4**, (1907) 569). Ein Zusatz von 8% Al gibt dem Messing schönere Farbe, größere Festigkeit und Widerstandsfähigkeit gegen ätzende Fll. Mehr als 13% Al machen Messing rötlich, hart und rotbrüchig, noch mehr grauschwarz und sehr brüchig, bei 25% wächst die Festigkeit wieder. Eine Legierung aus 67.4% Cu, 26.8 Zn und 5.8 Al hat 6720 kg Zugfestigkeit auf 1 qcm, eine aus 67 Cu, 30 Zn und 3 Al 4730 kg bei 12.5% Dehnung. (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **47**, (1888) 304.) — Die Festigkeit solcher Legierungen ist die größte der leichten; sie kann bis zu 30 kg/qmm gesteigert werden. D'Albert (*Rev. Mét.* **5**, (1908) 447). Ueber Zugfestigkeit, Elastizität und Dehnbarkeit von Aluminiummessing vgl. a. Langhenhove (*Rev. univ. Mines* [3] 8, (1889) 51).

Eine Legierung aus 45 T. Al, 5 T. Zn und 50 T. Cu reduziert HNO_3 in Nitraten quantitativ. Devarda (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1952). Sie redu-

ziert Nitrile erst beim Erwärmen, aber mit besserer Ausbeute als das Mg-Cu-Paar. BRUNNER u. RAPIN (*Schweiz. Wochenschr. f. Pharm.* **46**, 455; *C.-B.* **1908**, II, 676). — Ueber die Zus. vgl. a. FORMENTI (*Boll. Chim. Farm.* **44**, 661; *C.-B.* **1905**, II, 1740).

D. *Silicium, Zink und Kupfer.* a) *Siliciummessing.* — Zusammenschmelzen von 10%ig. Kupfersilicid mit dem halben Gewicht Zn gibt eine weiße und spröde Legierung von der Härte 4.5, die in gelblichweißer beinahe amorpher Grundmasse zahllose grauliche Stäbchen und Spieße neben einzelnen grauen Rauten und Dreiecken von einer Härte über 6 aufweist. Letztere, die wohl Si sind, erscheinen reichlich in der beim Zusammenschmelzen von 2 T. Zn mit 1 T. Kupfersilicid entstehenden bläulichgrauen, körnig-kristallinischen Legierung, die eine Härte von 3 bis 4 hat. BEHRENS (*a. a. O.*, 121). — Ein Prod. der Isabellenhütte enthielt nur 0.14% Si auf 71.30 Cu und 26.25 Zn (neben 0.74 Pb, 0.57 Sn, 0.38 Fe). HAMPE (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 893).

b) *Zinkcuprisilikat.* — Ein aus $ZnSO_4$ und $CuSO_4$ durch Alkali- oder Erdalkalisilikat gefälltes Prod. ist himmelblau. BARTH (*D. R.-P.* 167934 (1904)).

c) *Aluminium, Silicium, Zink und Kupfer.* — Man trägt in 63.6 T. geschmolzenes Cu 65.4 Zn, 28.4 Si und 27.1 Al ein und gibt zu 5.5 T. der Legierung aus 81 T. Cu und 13.5 T. Al. Die Bronze hat 100 kg Zugfestigkeit und die Zähigkeit des besten Stahls. A. JACOBSEN (*D. R.-P.* 155908 (1903)); RÜBEL (*Am. P.* 864140 (1904); *Metall.* **4**, (1907) 821; **5**, (1908) 40). Vgl. a. C).

E. *Wolfram, Zink und Kupfer.* — Eine aus Aluminiumwolfram (mit 10% Al), Zn und Cu hergestellte Legierung mit 91% bis 92% Al und 2% bis 7% Zn ist sehr säurebeständig. CARL BERG (*D. R.-P.* 123820 (1900)).

F. *Vanadin, Zink und Kupfer.* — Eine Legierung aus 50% bis 60% Cu, 40% bis 50% Zn und 2% Vd ist goldgelb, homogen. Festigkeit für 1 qmm 60 kg, geschmiedet 68 kg. Dehnung 18%. Elastizitätsgrenze 35 bis 40 kg. Sehr widerstandsfähig gegen Seewasser und Säuren. RÜBEL (*Franz. P.* 371695; *Chem. Ztg.* **31**, (1907) *Rep.*, 248).

G. *Mangan, Zink und Kupfer.* a) *Manganmessing* (technisch meist, selbst wenn kein Sn zugegen ist, als *Manganbronze* bezeichnet). — Zuerst erhalten von STIRLING und PARKES aus Mn_2O_3, C, Cu und Zn; 1876 von PARSON aus Ferrocupromangan hergestellt. — Man fügt Kupfermangan zu Messing kurz vor dem Guß. — Die Mikrostruktur ist dieselbe wie von Messing mit demselben Gehalt an Cu. Der teilweise Ersatz des Zn im Messing durch Mn erhöht beträchtlich die Bruchfestigkeit und die Elastizitätsgrenze, die Härte sehr langsam, die Sprödigkeit erst von 4% Mn ab. Dehnbarkeit und Striktion werden zunächst vermehrt, dann merklich vermindert. GUILLET (*a. a. O.*, 105). — Eine Legierung mit 20% Zn und 15% Mn hat Körner von der Härte des Messings, während die graugelben Fugen dazwischen kaum die Härte von Cu besitzen. Die Farbe ist lichter als die des Messings und von graulichem Ton. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg* **1894**, 125). — Eine Legierung aus 15 T. Cu, 1 T. Zn und 4 T. Mn (Spuren von Si, Sn, Fe) ist nahezu messinggelb, zäh und hämmerbar. GINTL (*Dingl.* **224**, 653; *J. B.* **1877**, 1120). — Eine gelbliche Legierung hatte 82.25% Cu, 9.53 Zn, 8.22 Mn. PRIWOZNIK (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **40**; *Z. angew. Chem.* **1893**, 181). — Der Gehalt an Mn in den technischen Legierungen ist oft höchst unbedeutend, SPERRY (*Brass World* **1**, (1905) 399; *Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 147); übertrifft meist 2.2% nicht. GUILLET. PARSON's Manganbronze (vgl. a. Mn, Sn und Cu) hat etwa 58% Cu, 38.5 Zn, 1 Sn, 1 Al, 1 Fe, 0.5 Mn. Festigkeit 40 bis 50 kg. Abnutzung im Sandstrahlgebläse kleiner als bei Bronze, Gußeisen und Stahl. Nimmt in 10%ig. HCl in vier Wochen nicht merklich an Gewicht ab. ESCHER (*Metall.* **5**, (1908) 567). Vgl. a. Mn, Sn und Cu, sowie gegen Schluß von Cu und Fe.

b) *Mit Aluminium.* — Zusatz von etwas Al macht a) minder strengflüssig und weniger angreifbar durch Atmosphärilien. — *Silberbronze*, die einen höheren elektrischen Widerstand als Neusilber hat, besteht aus 67.50 T. Cu, 13 Zn, 18 Mn, 5 Si, 1.2 Al. COWLES (*Telegraphic J.* **29**, (1891) 447; *Dingl.* **283**, (1892) 187). Der elektrische Widerstand von Silberbronze ist 41.44 mal so groß wie der des Kupfers. E. H. COWLES (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.; Chem. Ztg.* **14**, (1890) *Rep.*, 164). — Das (trotz des Fehlens von Ni so genannte) *Nickelaluminium* besteht aus 74.40% Al, 19.87 Zn, 3.49 Cu, 1.42 Mn. SPERRY (*Brass World*; *Metall.* **4**, (1907) 287).

H. *Arsen, Zink und Kupfer.* a) *Zinkcupriarsenat.* — Ein kupferreicher seladongrüner und perlmutterglänzender *Adamin* hat 23.45% CuO, 31.85 ZnO, 39.85 As_2O_5 und 3.68 H_2O. PISANI (*Compt. rend.* **70**, (1870) 1001).

b) *Zinkcuprosulfarsenat.* (?) — Ein von FIELD (*J. Chem. Soc.* **4**, 332; *J. B.* **1851**, 759) untersuchter *Enargit* (S. 1235) enthielt 7.26% Zink.

c) *Basisches Zinkarsenat-Cupriphosphat.* $6ZnO,9CuO,As_2O_5,P_2O_5,18H_2O$. *Bzw.* $3Zn(OH)_2$, $Zn_3(AsO_4)_2,3H_2O,6Cu(OH)_2,Cu_3(PO_4)_2,6H_2O$. — Natürlich als *Veszelyit.* — Grünlichblaue Krusten. Triklin; a : b : c = 0.7101 : 1 : 0.9134. α = 89°31'; β = 103°50'; γ = 89°34'. Kombination vom e{110}, ε{1$\bar{1}$0}, m{011}, *M*{0$\bar{1}$1}, σ{$\bar{1}$21}, δ{20$\bar{1}$}. (011) : (0$\bar{1}$1) = 84°50'; (110) : (1$\bar{1}$0) = 70°45'; (1$\bar{1}$0) : (01$\bar{1}$) = 57°23'; (011) : (1$\bar{1}$0) = 104°8'; (0$\bar{1}$1) : (110) = 104°20'; (011) : ($\bar{1}$21) = 41°4'; (110) : ($\bar{1}$21) = 84°38; (01$\bar{1}$) : (20$\bar{1}$) = 83°35'. Zwillinge nach a{100} und b{010}. D. 3.531. Härte 3.5 bis 4. — Verliert bei 150° 2.30%, bei 200° 4.39%, bei Rotglut unter schwärzlichgrüner Färbung 17.05% H_2O. — Gefunden 25.20% ZnO, 37.34 CuO, 9.01 P_2O_5, 10.41 As_2O_5, 17.05 H_2O; berechnet 25.62 ZnO, 37.68 CuO, 7.48 P_2O_5, 12.13 As_2O_5, 17.08 H_2O. Schrauf (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 31).

J. *Antimon, Zink und Kupfer.* a) *Legierungen.* — Ein *Antifriktionsmetall* mit 5.5% Cu, 80% Zn, 14.5% Sb ist härter als die zinnreichen Lagermetalle (vgl. Cu und Sn), ritzt Cu, zeigt nach dem Schleifen und besonders dem Aetzen mit verd. H_2SO_4 ein unregelmäßiges Netzwerk langer härterer geriefter roter Prismen (Härte 3.3) eines zinkreichen Kupferzinks. Die daneben auftretenden kurzen grauen Prismen und würfelähnlichen Gebilde (wahrscheinlich Zinkantimon) verschwinden wieder bei fortgesetzter Aetzung. Behrens (*a. a. O.*, 61). — *Antimonhaltiges Messing* ist bei 2% bis 4% Sb spröder und zugleich weicher als die zinkreiche Legierung, da ein diese Eigenschaften besitzender grauer antimonreicher Gemengteil aussaigert; überwiegend (zu 4/5) sind Messingkristalle vorhanden. Behrens (*a. a. O.*, 103).

b) $2ZnS,3Cu_2S,4CuSbS_2$. — Der *Panabas* zeigt im Funkenspektrum die Cu- und Zn-Linien sehr intensiv, während die des Sb trotz der Entwicklung weißer Dämpfe nicht sichtbar sind. Einige Proben geben auch violette Pb-Linien (438), (424)α (405) und die Ag-Linien α(546) und β(521); die letztere verbreitert die immer vorhandene Linie des Cu α (522). De Gramont (*Compt. rend.* **118**, (1894) 748).

Kupfer und Cadmium.

I. Kupfercadmium. A. *Allgemeines.* a) *Darstellung.* — 1. Durch Zusammenschmelzen der Bestandteile. Stromeyer. Cu und Cd sind in allen Verhältnissen mischbar. C. A. Wright (*J. Soc. Chem. Ind.* **13**, (1894) 1014). Cu löst sich bald in Cd, das etwas über seinen Schmp. erhitzt ist. Denso (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 135). Bei Herst. der Legierungen mit weniger als 30% Cd tritt ein Abbrand des Cd von 25% bis 50% unter heftigem Sieden 40° bis 50° oberhalb der Temp. der primären Kristallausscheidung ein. Sahmen (*Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 301). — 2. Eine Legierung entsteht (sehr langsam, schneller bei 100°), wenn man Kupferblech in Kontakt mit Cadmiumdraht in konz. $CdSO_4$-Lsg. taucht. Raoult (*Compt. rend.* **76**, (1873) 156). — 3. Bringt man im verschlossenen Gefäße Cd in Lsgg. von $CuSO_4$, $CuCl_2$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$, so findet keine Gasentwicklung statt, werden die Lsgg. mit 0.1 Mol. Cu etwa doppelt so schnell wie die 0.5 mol. entfärbt, spielt das Anion eine kleine Rolle und wird mehr Cd gelöst als nach RCu + Cd = Cu + RCd zu erwarten ist. So wurde statt ber. 1.333 g Cd in 0.1 mol. Lsgg. in $CuSO_4$ nach 8 Tagen 1.638 g, in $CuCl_2$ nach 15 Tagen 1.601 g Cd gefunden. Dieser Ueberschuß an Cd, der auf B. einer Legierung zurückzuführen ist, hängt nicht von der Menge, aber von der Konz. der Lsg. ab; er ist z. B. 1/12 mehr als ber. für 0.5-, 1/4 für 0.10- und 1/3 für 0.02 mol. $CuSO_4$-Lsg.; für 0.02 mol. bei $CuCl_2$ 1/3, $Cu(C_2H_3O_2)_2$ 1/2. Senderens (*Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1245). Vgl. a. Cu_2Cd (S. 1295).

b) *Konstitution.* — Die Abkühlungskurve ergibt das Vorhandensein zweier Verbb., deren Zus. nahezu Cu_2Cd und Cu_2Cd_3 ist. Aus Schmelzen mit 0 bis 42 At.-% Cd kristallisiert zwischen 1084° und 552° Cu, bei 552° wahrscheinlich Cu_2Cd in langen Nadeln, bei 542° das Eutektische; aus Schmelzen mit 42 bis 45.4 At.-% Cd zwischen 552° und 542° Cu_2Cd primär. Die Schmelze mit 45.4 At.-% Cd kristallisiert eutektisch. Schmelzen mit 45.4 bis 60.0 At.-% Cd geben Mischkristalle von Cu_2Cd_3 mit Cu_2Cd, Schmelzen mit 60.0 bis 97.97 At.-% Cd Mischkristalle von Cu_2Cd_3 mit Cd. Die Schmelze mit 97.97 At.-% Cd kristallisiert bei 314° eutektisch. Aus Schmelzen mit 97.97% bis 100% Cd scheidet sich bei 314° bis 321.7° Cd ab. Sahmen. Die Legierungen zeigen oft 3 Phasen: Cu, Cd und eine Verb. beider. Das sich zuerst absetzende Cu besteht nur, weil es von der bestimmten Verb. eingehüllt und so vom Cd isoliert wird. Le Chatelier

(*Compt. rend.* **130**, (1900) 87). Die nach (2) erhaltenen Prodd. sind wohl keine Verbb. Cu_2Cd, Cu_3Cd, Cu_4Cd usw., sondern Mischungen von Cu mit einer kupferärmeren Verb. SENDERENS. Die spez. Vol. (siehe unter c)) im Verhältnis zum Prozentgehalt an Cd geben bei 77.5 % Cd eine Unstetigkeit mit einem Maximum der Zusammenziehung von 0.004 oder $^1/_{28}$ des Vol., die auf die Existenz von $CuCd_2$ deutet. MAEY (*Z. physik. Chem.* **50**, (1905) 208). $CuCd_2$ existiert nicht. SAHMEN. Potentialmessungen (siehe unter c)) ergeben die Existenz der Verb. $CuCd_2$. Die Fähigkeit des Cu, feste Lsgg. mit Cd zu geben, ist schwächer als beim Kupferzink. PUSCHIN (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 41). Aus Legierungen mit 1 % bis 10 % Cu kristallisiert nur $CuCd_3$; solche mit mehr Cu sind Gemenge verschiedener Verbb., deren cadmiumreichste $CuCd_3$ ist. DENSO (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 135). Die angebliche Verb. $CuCd_3$ ist ein Gemenge von Cd und des gesättigten Mischkristalls mit 62.6 At.-% Cd. SAHMEN.

c) *Eigenschaften.* — Die Legierungen mit 1 % bis 20 % Cu haben eine Struktur, die mit wachsendem Gehalt an Cu immer spröder wird. DENSO. Die mit 54.29 % Cu haben feinkörnig-schuppiges Gefüge. STROHMEYER. Die mit 40 bis 50 At.-% Cu — die mit wenig Cu vom maximalen Schmp., SAHMEN — haben muschligen Bruch, PUSCHIN; die mit mehr Cu körnigen. SAHMEN. — Der Linienzug für die spez. Vol. (v) zerfällt in zwei, sich bei 77.5 % Cd schneidende Stücke. Im einzelnen ist D. und v:

p = % Cd	0	32.8	36.0	46.8	64.0	74.9	79.4	82.2	85.7	92.1	100
$D._4^{17.5}$	8.862	8.962	8.971	8.973	9.009	8.993	8.975	8.920	8.867	8.768	8.631
v	0.1129	0.1116	0.1115	0.1115	0.1110	0.1112	0.1114	0.1121	0.1128	0.1141	0.1159

Für den ersten Linienzug ist nach der Mischungsformel $v' = 0.1129 - 0.000023\,p$, für den zweiten $= 0.0946 + 0.000213\,p$. MAEY. — Die Härte steigt mit wachsendem Gehalt an Cu bis 33 At.-%. Legierungen mit mehr Cu sind spröde, bei 40 bis 50 At.-% Cu so, daß sie leicht mit der Hand zerbrochen werden können; solche mit 68, 75 und 80 At.-% Cu sehr hart. Mit der Annäherung an reines Cu nimmt die Härte wieder ab. PUSCHIN. Schon kleine Mengen Cd machen das Cu spröde. STROHMEYER. Die Legierungen sind bei großem Gehalt an Cd weich; sie werden mit zunehmendem Gehalt an Cu härter und spröde, so daß die mit maximalem Schmp. beim Sägen zerbrechen, später weniger spröde. SAHMEN. — Die geringste Festigkeit findet sich, im Gegensatz zu andern Kupferlegierungen, in den kupferarmen festen Lsgg. GUILLET (*Rev. Mét.* **4**, (1907) 627). Zusatz von 0.75 % bis 3.5 % Cd erhöht die Zugfestigkeit und Dehnbarkeit des Cu bei hoher Temp. (z. B. bei 500° erstere auf 30.3 kg/qmm). CHANDOIR JR. (*Am. P.* 820954; *Metall.* **3**, (1906) 707).

Bei 60 At.-% Cu noch weißlich, bei 68 % hellgelb, bei 75 % ausgesprochen gelb, bei 80 % rosa, bei 90 % kupferrot. PUSCHIN. Die Schliff- und Bruchflächen der Legierungen mit 100 bis 42 At.-% Cd sind stahlgrau, bei 40 % noch grau, bei 37 % ein wenig rötlich, bei mehr Cu intensiver gelbrot. SAHMEN. Die Legierung mit 54.29 % Cu ist hellgelbweiß, sehr spröde. STROMEYER.

Schmelzpunkte nach SAHMEN (vgl. a. unter b)):

Gewichts-% Cd	7	21	26.7	39	45	54	56.5	65	66.8	70.0	70.7
At.-% Cd	4	13	17.1	27.5	32	40	42	51	53.2	56.9	57.7
Temp. der primär. Kristall.	1032	919	891	772	708	591	552	556	561	564	564°

Gewichts-% Cd	72.1	75.4	78	80	82	85	89.5	95	97.8	99.42
At.-% Cd	59.4	63.4	67	69	72	76	83	91.5	96.2	98.97
Temp. der primär. Kristall.	564	561	557	547	542	528	491	429	362	318°

Durch Zusatz von 1 At. Cu zu 100 At. Cd fällt der Erstarrungspunkt des letzteren um 3.6. HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **61**, (1892) 911). — Das Cd verdampft beim Schmp. des Cu vollständig. STROMEYER.

Potentiale nach Puschin (in Millivolt):

At.-% Cu	10	20	25	29	30	31	32	35	36	37	40
gegen Cd in n. $CdSO_4$	—1	2	3	8	5	12	6	162	156	214	380
gegen Cd in n. H_2SO_4	—4	1	16	31			40	215	250	280	246

At.-% Cu	48	52	55	60	68	70	75	80	90	95	100
gegen Cd in n. $CdSO_4$	350	415	360	390	345	380		420	450	500	660
gegen Cd in n. H_2SO_4	239	244	239	242		249	242	238	303	435	735

B. *Bestimmte Verbindungen.* — S. a. unter A, b). — a) Cu_2Cd. — 1. Man läßt 1 %ig. $CuSO_4$-Lsg. auf Cd wirken, wobei kein H entwickelt wird. — 2. Man schmilzt 2 Mol. Cu und 1 Mol. Cd zusammen. — Nach (1) grauschwarzer kristallinischer Nd. Konz. HCl entwickelt lebhaft H und löst Cd bis auf Spuren, in der Wärme auch etwas Cu als CuCl. Nach (2) zinnweiße sehr spröde M. von erheblich größerer D. als die der Bestandteile. Mylius u. Fromm (*Ber.* 27, (1894) 636). Nach A, a) lange Nadeln. Schmp. 552°. Sahmen.

			Mylius u. Fromm.		
Cu	53.1	54.9	52.5	59.4	53.4
Cd	45.9	45.1	47.5	40.6	46.6
Cu_2Cd	99.0	100.0	100.0	100.0	100.0

b) $CuCd_3$. — 1. Legierungen mit 1 %, 2.5 %, 5 % oder 10 % Cu werden als Anoden in schwach saurer oder neutraler Lsg. von K_2SO_4 mit Dqdm = 1.2 A. behandelt. Die an der mit Seidentaffet umwundenen Anode bleibende dichte weiche Kristallschicht wird nach je 3 A.-Stdn. entfernt. Bei höherer Stromdichte oder bei Legierungen, die 20 % Cu enthalten, wird $CuCd_3$ zersetzt. — 2. Legierungen mit 1 % bis 20 % Cu werden unter Luftabschluß mit 5 %ig. HCl behandelt. Die Einw. ist sehr langsam. — Große metallisch glänzende Kristallflitter. Der Schmp. liegt wesentlich höher als die Verdampfungstemperatur des Cd. Schmilzt man vorsichtig unter einer dicken Decke von NH_4Cl, so erhält man eine außerordentlich spröde Kugel mit 40 % Cu. Erheblich konz. Säuren, die Cu nicht angreifen, hinterlassen fein verteiltes Kupfer. Denso.

			Denso. Nach (1)				(2)
		(a)	(b)		(c)	(d)	(b)
Cu	15.85	16.3		15.3			15.3
Cd	84.15	83.5	84.6	84.6	84.3	85.5	84.7
$CuCd_3$	100.00	99.8		99.9			100.0

Der meist etwas zu hoch gef. Gehalt an Cd erklärt sich durch das Anhaften von Cd-Mutterlauge. Wo nur der Gehalt an Cd angegeben ist, wurde er aus der Menge des beim Uebergießen mit HCl entweichenden H bestimmt. (a) aus der Legierung mit 1 % Cu, (b) aus der mit 2.5 %, (c) aus der mit 5 %, (d) aus der mit 10 %. (1, b) 84.6 als Mittelwert aus mehreren zwischen 84.2 und 85.3 schwankenden Einzelwerten, 84.6 als Mittel zwischen 84.3 bis 84.9 aus Kristallen von verschiedenen Legierungen; (1, d) Mittel von 85,4 und 85.6; (2) zwei übereinstimmende Analysen; die Legierung hatte 8 Wochen in 5 %ig. HCl gelegen. Denso.

II. Kupfer, Cadmium und Stickstoff. *Cadmiumnitrat-Cuprioxyd.* $Cd(NO_3)_2,3CuO,5H_2O$. — Ist als Hexolsalz $Cu_2(OH)_4,Cu(OH)_2,Cd(NO_3)_2,2H_2O$ aufzufassen. A. Werner (*Ber.* 40, (1907) 4445). — Man läßt braunes $4CuO,H_2O$ auf k. oder w. Lsg. von $Cd(NO_3)_2$ von mittlerer Konzentration wirken. — Grünes Pulver aus hexagonalen sich von einem Prisma ableitenden Blättchen mit schwacher Doppelbrechung. Mailhe (*Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 383; *Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 176).

	Berechnet.	Mailhe. Gefunden.	
CdO	22.7	22.4	22
N_2O_5	19.1	18.5	18.3
CuO	42	42	41.6

III. Kupfer, Cadmium und Schwefel. A. *Cadmiumsulfat-Cuprioxyde.* a) $6CdSO_4$, $20CuO,xH_2O$. — Aus $Cu(OH)_2$ und k. wss. $CdSO_4$ wie $7ZnSO_4,24CuO$ (S. 1286). — Lebhaftblaue Flocken. (Gef. auf 4 Mol. CuO 1.21 Mol. $CdSO_4$, ber. 1.20). RECOURA (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1415).

b) $CdSO_4,3CuO,xH_2O$. — Aus $Cu(OH)_2$ und sd. wss. $CdSO_4$ wie $ZnSO_4$, $3CuO$ (S. 1286). — Blaßblaue Flocken. (Gef. auf 4 Mol. CuO 1.326 Mol. $CdSO_4$, ber. 1.333). RECOURA.

c) $2CdSO_4,3CuO$. α) *Mit* 8 *Mol.* H_2O. — Nach A. WERNER $Cu_2(OH)_4,Cu(OH)_2$, $Cd(SO_4)_2Cd,5H_2O$. — $4CuO,H_2O$ gibt mit $CdSO_4$-Lsgg. der verschiedensten Konz. (2/3 bis 1/10 Mol. in 1 l) ein grünes Pulver aus dicken hexagonalen und oktogonalen Blättchen, die sich von einem orthorhombischen Prisma ableiten. Bei weniger als 1/10 Mol. $CdSO_4$ in 1 l verläuft die Rk. sehr schwierig. Das Kristallisationswasser geht bei 200° bis 250° völlig fort. MAILHE (*a. a. O.*, 392 bzw. 175).

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.	
CdO	33.6	33.8	34.1
SO_3	21	21.1	20.8
CuO	31.1	30	30.4

β) *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — Wie das vorige Salz bei niedrigerer Temp. In der Kälte dauert die Umwandlung einige Monate, bei 25° bis 30° einige Tage. — Bläulichgrünes Pulver aus hexagonalen Tafeln. MAILHE.

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.
CdO	30.7	31.1
SO_3	19.2	18.3
CuO	28.4	29.0

B. *Cadmiumcuprisulfat.* — Die Mischkristalle sind mit 100% bis 99.45% $CdSO_4$, $3H_2O$ farblos monoklin, mit 98.29% bis 100% $CuSO_4,5H_2O$ blau triklin. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **16**, (1895) 597).

IV. Kupfer, Cadmium und Halogene. A. *Cadmiumchlorid-Cuprioxyd.* $CdCl_2$, $3CuO,3H_2O$. — Nach A. WERNER $Cu_2(OH_4),Cu(OH)_2,CdCl_2$. — Durch Einw. von braunem $4CuO,H_2O$ auf $CdCl_2$-Lsg. sehr langsam, schneller beim Kochen, in grünen hexagonalen, durch W. nicht zersetzbaren Blättchen. MAILHE (*a. a. O.*, 378 bzw. 174).

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.		
Cd	24	24	23.5	24
Cl	14.9	15	15	14.6
CuO	50	49	48.8	

B. *Cadmiumcuprichlorid.* $CdCl_2,CuCl_2,4H_2O$. — Aus einer von überschüssiger Säure freien Lsg. gleicher Mol. von $CdCl_2$ und $CuCl_2$ bekommt man durch freiwilliges Verdunsten, nicht aber durch Abdampfen, da das Salz hierbei ausblüht, feine glänzende grüne Nadelbüschel, die beim Trocknen neben CaO blau werden. — Luftbeständig, verwittert neben $CaCl_2$. Die Kristalle verlieren beim Erhitzen ihr W. und werden braun, aber behalten ihre Form. Sie schmelzen in höherer Temp. zu einer dunkelbraunen Fl., die beim Erkalten zur graubraunen kristallinischen M. erstarrt und in der Hitze teilweise verdampft. v. HAUER (*Ber. Wien. Akad.* [II] **17**, 331; *J. B.* 1855, 394).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		v. HAUER (Mittel).
Cd	112	28.75	28.89
Cu	63.5	16.30	16.17
4Cl	142	36.46	36.00
$4H_2O$	72	18.49	18.94
$CdCl_2,CuCl_2,4H_2O$	389.5	100.00	100.00

C. *Cadmiumbromid-Cuprioxyd.* $CdBr_2,3CuO,3H_2O$. — Man läßt das braune $4CuO,H_2O$ in stark konz. Lsg. von $CdCl_2$ mehr als 1 Monat stehen oder kocht 1 bis 2 Stdn. — Grüne hexagonale mit A) isomorphe Blättchen. Mailhe.

	Berechnet.	Mailhe. Gefunden.	
Cd	19.8	20	20.6
Br	28.4	27.6	27.9
CuO	42	41	40.8

V. Kupfer, Cadmium und Kohlenstoff. A. *Cyanide.* — $2KCN,Cd(CN)_2$ fällt $CuSO_4$ unter Freiwerden von CN bräunlichweiß. Rammelsberg (*Pogg.* 42, (1837) 124).

a) *Cadmiumcuprocyanid.* $Cd(CN)_2,CuCN$. — Man übergießt frisch gefälltes $Cd(OH)_2$ mit wss. HCN, trägt feuchtes $CuCO_3$ bis zur völligen Lsg. ein, verdunstet die farblose, allmählich (rascher bei 20° bis 25°) purpurrot werdende Lsg. etwas bei 100° und läßt erkalten. — Schmutzig-braunrote scharfe Kristalle. Bleibt bis 150° unverändert, wird in höherer Temp. trübe und schm. dann unter Entw. von HCN zu einer braunen Fl. Wl. in k. W. Aus sd. W. als rote klebrige M. ausgeschieden, die nach längerer Zeit kristallinisch erstarrt und bei nochmaligem Umkristallisieren rosenrote glänzende monokline Säulen liefert. — Wird in Cl zeisiggrün, an der Luft wieder rot. H_2S fällt aus der Lsg. reines CdS. HCl scheidet CuCN ab unter Entw. von HCN. NH_3 und KOH wirken nicht. Schüler (*Ann.* 87, (1853) 48).

	Berechnet.	Schüler. (Mittel) Gefunden.
Cd	44.1	45.51
Cu	25.0	24.51

b) *Cadmiumcupricyanid.* $Cd(CN)_2,Cu(CN)_2$. — Man läßt die farblose Lsg. von $Cu(OH)_2$ und $Cd(OH)_2$ in HCN freiwillig verdunsten. — Farblose lebhaft glänzende monokline vierseitige Prismen. Bei 100° verliert es 18.4 % an Gewicht und zerfällt zu einem feinen Mehl. Schüler.

	Berechnet.	Schüler. (Mittel) Gefunden.
Cd	50.429	50.01
Cu	13.872	14.07

B. *Cadmiumcuprirhodanid.* — Mischkristalle entstehen viel schwieriger als beim Zinkcupricyanid. Behrens (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 10, (1891) 59).

VI. Strontium, Cadmium und Kupfer. *Kaliumstrontiumcadmiumcuprinitrit.* — Stellt man auf die bei $K_2SrCu(NO_2)_6$ (S. 1148) beschriebene Weise eine konz. Lsg. von KCl, $SrCl_2$ und $CdCl_2$ in wss. $NaNO_2$ her und setzt $CuCl_2$-Lsg. zu, so fällt ein als isomorphe Mischung zu betrachtender Nd., der u. Mk. völlig einheitlich ist, aus quadratischen sechseckigen, meist anisotropen Platten mit starkem Pleochroismus und häufigen isotropen Stellen besteht. Gef. 4.82 % Cd; als Verunreinigung 0.11 % Cl. Przibylla (*Z. anorg. Chem.* 18, (1898) 460).

Kupfer und Zinn.

Uebersicht: I. *Kupferzinn.* A. Allgemeines. a) Darstellung, S. 1298. — b) Konstitution, S. 1299. — c) Physikalische Eigenschaften, S. 1301. — d) Chemisches Verhalten, S. 1307. — B. Verbindungen und bestimmte Legierungen, S. 1309. — II. *Kupfer, Zinn und Sauerstoff*, S. 1313. — III. *Kupfer, Zinn und Schwefel*, S. 1313. — IV. *Kupfer, Zinn und Halogene*, S. 1313. — V. *Kupfer, Zinn und Phosphor*, S. 1313. — VI. *Kupfer, Zinn und Kohlenstoff*, S. 1314. — VII. *Natrium, Zinn und Kupfer*, S. 1314. — VIII. *Calcium, Zinn und Kupfer*, S. 1315. — IX. *Aluminium, Zinn und Kupfer*, S. 1315. – X. *Silicium, Zinn und Kupfer*, S. 1315. — XI. *Chrom, Zinn und Kupfer*, S. 1315. — XII. *Vanadin, Zinn und Kupfer*,

S. 1315. — XIII. *Mangan, Zinn und Kupfer*, S. 1315. — XIV. *Antimon, Zinn und Kupfer*, S. 1315. — XV. *Wismut, Zinn und Kupfer*, S. 1316. — XVI. *Zink, Zinn und Kupfer*, S. 1316. — XVII. *Cadmium, Zinn und Kupfer*, S. 1318.

I. Kupferzinn. — Das *Kupferzinn-Paar* reduziert bei seiner B. anwesendes $KClO_3$ zu KCl. Tommasi (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1005; *Bull. soc. chim.* [3] **29/30**, (1903) 482).

A. *Allgemeines.* — Die an Cu reichen Legierungen werden *Bronzen*, die an Sn reichen *Weissmetalle* genannt. Waffen, Werkzeuge und Schmuckgegenstände der Alten bestanden zum Teil aus Bronze. Vgl. S. 588. Der *Name* Bronze [über Etymologie des Wortes vgl. Hofmann (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **49**, (1890) 261)] wird zuerst im 16. Jahrhundert gebraucht, während früher die Legierung aes genannt wurde. Das Härten und Anlassen der Bronzen hat schon der Urmensch gekannt. Skinder (*Mitt. kaukas. Mus.* **3**, (1907) 1; *C.-B.* **1908**, I, 220). Ueber Ursprung und erste Entwicklung der europäischen Bronzekultur vgl. S. Müller (*Arch. Anthrop.* **15**, (1884) Heft 3); über die Geschichte der Bronze ferner O. Vogel (*St. u. Eisen* **29**, (1909) 60; s. auch ds. Handb. ds. Bd., S. 588.

a) *Bildung und Darstellung.* — *Bildungswärme* für 1 Mol. (Summe der g-At.-Geww. = 1) Legierung bei 56.14 Mol.-% Cu —16.5, bei 28.22: —24.9. Herschkowitsch (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 165). — 1. Durch Aneinanderpressen von Cu und Sn. Spring (*Bull. Acad. Belg.* [3] **37**, (1899) 790). — 2. Durch Zusammenschmelzen der Bestandteile. Im großen in Flammöfen. Rührt man nicht, so bilden sich leicht zwei Schichten von verschiedener Zus. Siehe besonders Karsten (*Schw.* **65**, (1832) 387), Guettier (*Monit. industr.* **1848**, Nr. 1158; *Dingl.* **114**, 199), Bischoff (*Das Kupfer*, 232). Gleiche Teile vereinigen sich ohne Feuererscheinung. Gehlen. Man trägt Kupferfolie in geschmolzenes Sn ein. Campbell (*J. Franklin Inst.* **154**, (1902) 1). Man schmilzt in einem Gasgebläseofen Elektrolytkupfer in einem Graphittiegel ein, gibt Sn nach, während durch Aufleiten von Leuchtgas auf die Metalloberfläche Oxydation verhindert wird, zerbricht das Gußstück und schmilzt ein- oder mehreremal um. Shepherd u. Upton (*J. Phys. Chem.* 9, (1905) 441). Man schmilzt Cu unter einer Holzkohlendecke, leitet H durch, entfernt aus dem Ofen, gibt schnell das Sn zu, mischt gut und gießt. Laurie (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 110). Ueber Herst. aus Metallspänen vgl. Saxer (*Metall.* 4, (1907) 517). Zur Herst. kleinster Mengen von roter Bronze kann man Cu mit ein wenig Borax auf Kohle vor der Gebläseflamme schmelzen, nach dem Zufügen des Sn mit einem oxydierten Eisendraht umrühren und durch kurzes Anblasen mit reduzierender Flamme die Metallkugel blank und dünnflüssig machen. Behrens (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legierungen, Hamburg u. Leipzig* **1894**, 71). Zur Herst. sog. *Goldbronze* wird das Sn vorher durch Schmelzen mit $NaNO_3$ gereinigt, das Cu bis zum Schmp. mit KNO_3 und KCN, nachher mit Weinstein und KCN erhitzt, die Legierung mit den gewöhnlichen Zusätzen geschmolzen und ihr vor dem Ausgießen zur Verhinderung der Oxydation Na zugesetzt. Sentex, Maréchal u. Saunier (*D. R.-P.* 46580 (1888)). Beim Einschmelzen des Cu unter einer Holzkohlendecke gibt man ein Flußmittel aus 1 kg $K_4Fe(CN)_6$, 1 kg SiO, 1 kg Na_2CO_3 und $^1/_4$ kg Borax (auf 100 kg Cu) zu. Die besonders schön klingende Bronze hat 0.46 % Fe. Poland (*Brass World*; *Metall.* 5, (1908) 39). Vgl. a. Gebr. Siemens u. Co. auf S. 1264 oben. — 3. Das Gemisch kochender nicht konz. Lsgg. von SnO in Alkalilauge und wenig Cuprisalz-Lsg. gibt nach längerem Sieden schwarze Flocken, die unter dem Polierstahl metallglänzend gelb werden, beim Erhitzen rasch zu CuO und SnO_2 verglimmen und nach Lenssen (*J. prakt. Chem.* 79, 90; *J. B.* **1860**, 182) veränderlich zusammengesetzte Kupferzinnlegierungen im Gemenge mit wenig Cu_2O und SnO sind. — 4. Elektrolytisch (namentlich mit 75 % und mehr Cu) aus Lsgg., die neben Cu und Sn in 1 l W. 5 g Oxalsäure und 55 g Ammoniumoxalat enthalten, durch $D_{K,qdm}$ = 0.2 bis 2 A. und $D_{A,qdm}$ = 0.3 A. mit rotierenden Elektroden, von denen die Anode aus Bronze besteht. Ggw. von Chloriden ist besser als die großer Mengen von Sulfaten. Aus den gewöhnlichen Lsgg. wird zuerst reines Cu abgeschieden. Lsgg. von Tartraten geben unbefriedigende Resultate. Bei hohen Anodenstromdichten löst sich aus den Bronzen mit weniger als 87 % Cu mehr Cu als Zinn. Curry (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* 9, (1906) 249; *J. Phys. Chem.* **10**, (1906) 515). Das Bad wird durch Lösen von Metall- und Alkalisulfiden in wss. KCN hergestellt. Roctor (*Met. Ind.* 5, (1907) 105; *Rev. d'Electrochim.* 1, (1907) 294). Aus der Lsg. von $Cu_3(PO_4)_2$ und $SnCl_2$ in wss. $Na_4P_2O_7$. Langbein (*Handb.*

d. galvan. Metallniederschl., 5. Aufl., *Leipzig* **1903**, 337). Aus der k. Lsg. von $CuCl_2$, $SnCl_2$, K_2CO_3 und KCN. DE LA SALZÈDE (*Engl. P.* 11878 (1847)). Das Bad gibt nur einen Nd. von Sn. LANGBEIN. Taucht man Cu in eine Lsg. von $SnCl_2$ in HCl und überträgt elektrolytisch auf eine Platinkathode, so entsteht an dieser Cu und Sn enthaltender Schwamm, der ganz oder zum Teil aus grauen kristallinischen Flittern besteht. Die Analysenwerte schwanken zwischen weiten Grenzen. Starke Salzsäure greift sehr schwer an. F. FOERSTER (*Z. anorg. Chem.* **10**, (1895) 318).

b) *Konstitution.* — Einzelangaben auch unter c). — Mit Sicherheit ist wohl Cu_3Sn als Verb. erwiesen. Ihre Existenz ergibt sich durch die Analyse der beim Zusammenschmelzen mit Pb erhaltenen festen Phase, während im übrigen feste Lsgg. entstehen, SHEPHERD u. BLOUGH (*J. Phys. Chem.* **10**, (1906) 630); aus dem Schmelzdiagramm, SHEPHERD u. BLOUGH, HEYCOCK u. NEVILLE (*Phil. Trans.* [A] **202**, (1903) 1; *Proc. Roy. Soc.* **71**, (1903) 409), GAUTIER (*Bull. soc. d'encourag.* [5] **1**, (1896) 1300), ROBERTS-AUSTEN u. STANSFIELD (*Proc. Roy. Soc.* **56**, (1895) 238); durch die Kontraktion von 10 % des Vol. und einem Sprung im spez. Vol. bei 39 % Sn, MAEY (*Z. physik. Chem.* **38**, (1901) 302); durch ein Maximum der Härte, KURNAKOFF u. ŽEMČUŽNY (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 1148; *Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 7); durch ein Minimum der Bildungswärme, HERSCHKOWITSCH (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 165); durch ein Maximum der Wärmeleitfähigkeit, CALVERT u. JOHNSON (*Phil. Mag.* [4] **17**, (1859) 114), der elektrischen Leitfähigkeit, LODGE (*Phil. Mag.* [5] **8**, (1879) 554), CHANDLER-ROBERTS (*Phil. Mag.* [5] **8**, (1879) 58, 551), UNITED STATES GOVERNMENT (*Report Made under the Direction of the Committee on Metallic Alloys, Washington* 1879), GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 417); durch einen Potentialsprung, LAURIE (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 111), HERSCHKOWITSCH (*Z. physik. Chem.* **27**, (1898) 147, 165), PUSCHIN (*Z. anorg. Chem.* **56**, (1908) 17). Die Verss. von LAURIE beweisen nur, daß Legierungen, die zinnreicher als Cu_3Sn sind, freies Sn enthalten, und daß in den kupferreicheren dieses nicht vorkommt. F. FOERSTER. Cu_3Sn läßt sich chemisch isolieren. Vgl. S. 1311. Die Verb. nimmt auch in ihren sonstigen physikalischen Eigenschaften und in ihrem Verhalten gegen Aetzmittel eine Sonderstellung ein. HERSCHKOWITSCH. — Zusammen mit der Schmelze können existieren die festen Lsgg. α, β und γ, die Verb. Cu_3Sn, die feste Lsg. ε, die nicht CuSn ist, und reines Sn. Unter 600° existiert die feste Lsg. δ. Mischungen von Cu_3Sn und ε (mit 41 % bis 61.5 % Cu) zeigen bisher nicht aufgeklärte Wärmewirkungen bei 218° und 182°. Zwischen 200° und 400° angelassene Bronzen ergeben bei 100 % bis 87 % Cu α, bei 87 % bis 74.5 % Cu wechselnde Gemische von α und δ, bei 74.5 % bis 67 % Cu δ, bei 67 % bis 61.3 % Cu Gemische von δ mit Cu_3Sn, bei 61.3 % Cu reines Cu_3Sn, bei 61.3 % bis 41 % Cu Gemische von Cu_3Sn mit ε, bei 41 % bis 40 % Cu reine Kristalle von ε, unter 40 % Cu im Gemisch mit Sn. Das von 800° ab existierende Gemenge von α und β mit 90 % bis 80 % Cu wird an β immer reicher, bis bei 486° β in δ übergeht. Das Gebiet von γ ist eng und ändert sich sehr mit der Temp. Ebenso ändert sich auch die Zus. von δ merklich mit der Temp. γ geht bei 600° in ein Gemenge von δ und Cu_3Sn über. SHEPHERD u. BLOUGH. — Die Konstitution der Legierungen ähnelt denen des Cu und Sb, nur ist das Gebiet, in dem man zwischen den beiden eutektischen Legierungen homogene Körper enthält, ausgedehnter; dementsprechend, daß die Schmelzpunktskurve in diesem Gebiete kein auf eine bestimmte Verb. deutendes Maximum zeigt. Während aus den Legierungen mit 0 % bis 3 % Cu sich lange Dendriten, die wahrscheinlich Sn sind, abscheiden, erhält man bei wachsendem Gehalt an Cu weiße, harte, oft zu sechsstrahligen Sternen vereinigte oder zu einem Filz verwachsene, durch HCl unangreifbare Kristalle, die wahrscheinlich Cu_3Sn sind. Das erste Eutektikum liegt bei 27 % Cu. Von 55 % Cu an werden die Legierungen ausgesprochen homogen; nähert man sich dem zweiten Eutektikum mit 73 % Cu, so sind harte kristallinische Körner in einer viel leichter oxydierbaren M. zu unterscheiden. In den an Cu reichen Legierungen kann bei schneller Abkühlung das Eutektikum fast verschwinden. CHARPY (*Bull. soc. d'encourag.* **96**, bzw. [5] **2**, (1897) 402).

Die Verb. Cu_3Sn scheint wenig stabil zu sein und nach Ueberschmelzung bei langsamer Erstarrung in Cu_4Sn und Cu_2Sn zu zerfallen; Härte,

Sprödigkeit und Widerstand gegen Aetzmittel erreichen bei 31.8 % Sn [Cu_4Sn] ein Maximum. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle und Legierungen, Hamburg u. Leipzig* 1894, 71, 89). Außer Cu_3Sn existiert Cu_4Sn und vielleicht CuSn. Die Abkühlungskurve ergibt die Kristalle α, β, γ, δ und H, von denen nur δ sekundär erscheint, β und γ bei niedriger Temp. unbeständig sind, und deshalb nur in abgeschreckten Legierungen erscheinen. Die α-Kristalle mit 0 % bis 9 % (bis 5 At.-%) Sn sind feste Lsgg., anscheinend isomorph mit Cu; sie scheiden sich unter 1082° bis 790° in einer sehr geringen Menge einer an Sn reichen Muttersubstanz ab. Bei 9 % bis 22.5 % (5 bis 13.5 At.-%) Sn scheiden sich unter 790° α-Kristalle in β aus, auf dessen Kosten sie wachsen, bis unter 500° der Rest von β in $\alpha + \delta$ zerfällt. Die Legierungen mit 22.5 % bis 25.5 % (13.5 bis 15.5 At.-%) Sn scheiden beim Festwerden zunächst α-Kristalle aus; bald aber wird bei 790° α völlig in β mit 22.5 % Sn verwandelt, das dann mit der Schmelze reagiert; mit zunehmendem Gehalt an Sn werden bei Temperaturen, die bis 500° fallen, gleichförmige feste Lsgg. aus verschieden orientierten kristallinischen Körnern β, die isomorph mit α sind, erhalten; sie zerfallen bei niedrigerer Temp. wieder wie vor in $\alpha + \delta$. δ ist wahrscheinlich die Verb. Cu_4Sn oder eine feste Lsg. von wechselnder Zus. Bei 25.5 % bis 31.8 % (15.5 bis 20 At.-%) Sn scheiden sich in den ersten Stadien des Erstarrens große Kristalle von β ab, die bei 740° in feste Lsgg. γ (mit 28 % bis 57 % Sn) übergehen, während unter Tempp., die mit wachsendem Gehalt an Sn von 490° bis 585° steigen, $\beta + \delta$, unter 490° $\alpha + \delta$ gebildet wird. δ scheint über 585° nicht zu existieren. Die Legierungen mit 31.8 % bis 38.4 % (20 bis 25 At.-%) Sn bilden zwischen den Temperaturlinien 710° bis 700° einerseits und 585° bis 670° andererseits gleichmäßige feste Lsgg. von γ. Diesen mengt sich unterhalb der letzteren Grenzen η bei, während unter 585° $\delta + \eta$ erhalten wird. η ist entweder die Verb. Cu_3Sn oder besteht aus festen Lsgg. von Cu_4Sn und Cu_3Sn. Die Legierungen mit 38.4 % bis 41 % (25 bis 27 At.-%) Sn gehen beim Erstarren durch dieselben Stufen wie die vorigen; unter 630° zerfällt γ in η und eine Schmelze mit 42 At.-% Sn unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Auch die Legierungen mit 41 % bis 57.5 % (27.5 bis 42 At.-%) Sn scheiden zuerst γ ab und wandeln dieses dann in η um, so daß die Legierungen bei fallender Temp. flüssiger werden. Zwischen 630° und 400° kristallisiert η aus einer allmählich an Sn reicher werdenden Schmelze. Bei letzterer Temp. wird η unbeständiger als H, das (wahrscheinlich durch Beimengung von Cu_3Sn) ein paar Prozent mehr Cu als CuSn enthält, und bildet durch Rk. auf die Schmelze sehr langsam γ. Aehnliches gilt für die Legierungen mit 57.5 % bis 93 % (42 bis 87.5 At.-%) Sn für Tempp. unter 400°. Die mit 93 % bis 99.1 % (87.5 bis 98.3 At.-%) Sn scheiden zunächst H ab; unter 220° erscheint das Eutektikum H + Sn. Die an Sn reichsten Legierungen enthalten primär Kristalle von reinem oder nahezu reinem Sn in einem Eutektikum aus H und Sn. HEYCOCK u. NEVILLE (*Phil. Trans.* [A] 202, (1903) 9). Vgl. a. CAMPBELL (*Proc. Inst. Mech. Eng.* **1901**, 1211; *J. Franklin Inst.* 158, (1904) 166). Die α-Kristalle von HEYCOCK u. NEVILLE sind eine feste Lsg. von Sn und Cu mit der ungefähren Grenzkonzentration von 5 % Cu bei schneller Abkühlung, die β-Kristalle eine feste Lsg. mit 70 % bis 78 % Cu, die γ-Kristalle eine feste Lsg. mit 60 % bis 68 % Cu. Cu_4Sn ist eine feste Lsg. (δ). SHEPHERD u. BLOUGH. — Die Existenz von Cu_3Sn ist höchstwahrscheinlich, die von CuSn wahrscheinlich, die von Cu_2Sn unsicher. F. FOERSTER (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 311). Cu_4Sn läßt sich durch den Verlauf des Potentials nicht nachweisen. LAURIE; HERSCHKOWITSCH. Ein Minimum der Wärmeleitfähigkeit, CALVERT u. JOHNSON, und der elektrischen Leitfähigkeit, CHANDLER-ROBERTS, liegt bei Cu_4Sn. Die auf Cu_4Sn und Cu_3Sn hinweisende Unstetigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bleibt bestehen, wenn man die Legierungen mit Pb schmilzt. BALL (*J. Chem. Soc.* 53, (1888) 170). Die Legierungen von dieser Zus. haben nicht, wie chemische Verbb., einen erhöhten Schmelzpunkt. ROBERTS-AUSTEN (*Proc. Roy. Soc.* 50, (1902) 367).

Die Potentialkurve ergibt außer Cu_3Sn noch Cu_2Sn, während sie für die Existenz von Cu_4Sn und CuSn keinen Anhalt bietet. PUSCHIN. Auch Fällungsversuche (vgl. S. 1309) sprechen für die Existenz von Cu_3Sn und Cu_2Sn (oder Cu_5Sn_2). Legierungen mit 0 % bis 56 % Cu enthalten freies Zinn. SACKUR u. PICK (*Z. anorg. Chem.* 58, (1908) 46). Cu_2Sn entsteht aus Cu_2Si und Sn. LEBEAU (*Ber. 5. intern. Kongr. angew. Chem.* 1903, *Berlin* **1904**, IV, 477). Zwei Minima der Kurve der elektrischen Leitfähigkeit weisen auf die Existenz von Cu_4Sn und CuSn hin. GUERTLER. Eine Legierung, die der Zus. CuSn entspricht, ändert sich nicht beim Sieden; sie entsteht aus Legierungen, die reicher an Cu und solchen, die reicher an Sn sind, bei ihrer Behandlung im elektrischen

Ofen (z. B. mit 500 A. und 110 V.). Moissan u. O'Farrecley (*Compt. rend.* **138**, (1904) 1659; *Bull. soc. chim.* [3] **31**, (1904) 1023). Die aus Legierungen mit 3 % bis 34 % Cu durch verd. Säure herausgelösten Kristallite bestehen aus einem an Cu reichen zuerst ausfallenden Anteil, überlagert von einem andern, der wahrscheinlich CuSn ist. Stead (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1898) 1116). Cu_4Sn und Cu_2Sn scheinen nicht zu existieren. Le Chatelier (*Compt. rend.* **120**, (1895) 835). Die eine Komponente einer an Cu armen Bronze ist eine feste Lsg., in der Cu in der Mitte der Mischkristalle stärker konzentriert ist als am Rande; die Mitte wird beim Eintauchen des Schliffs in $CuSO_4$-Lsg. stärker mit Cu überzogen. Der Ueberzug ist gleichmäßig bei den aus Cu_4Sn bestehenden Teilen einer an Cu reicheren Bronze. Eine dazwischen liegende Bronze hat neben dem Eutektikum große Kristalle, deren Kern violett, deren Rand weiß ist. Nur die violetten Teile (Cu_3Sn) werden scharf mit Cu bedeckt, die weißen (CuSn) nicht. Giolitti (*Gazz. chim. ital.* **38**, II, 352; *C.-B.* **1908**, II, 1537). — Ueber die Konstitution vgl. a. J. Jacobsen (*Bull. soc. chim. Belg.* **20**, (1906) 214).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Ueber den Einfluß von Beimengungen s. a. unter den betreffenden ternären Legierungen.

α) *Struktur.* — Makroskopisch im allgemeinen nicht oder undeutlich kristallinisch. Homogen nur bei 25 % bis 35 % Sn, sonst aus einem kupfer- und aus einem zinnreichen Gemengteil zusammengesetzt. Behrens. Vgl. a. Heycock u. Neville. Elektrolytische Bronzen sind bei mehr als 90 % Cu homogen, bei 76 % Cu tritt wenig einer zweiten Phase, bei 83 % Cu treten zwei Phasen in etwa gleichen Anteilen auf. Curry. U. Mkr. bei 0 % bis 12 % Sn Kristalle wie bei Cu, aber deutlicher getrennt und häufig farnblattähnliche Aggregate, die namentlich bei 8 % bis 12 % Sn die kubischen Kristalle verdrängen; zwischen den Kristallen schmale Leisten von abweichender gelblicher oder weißlicher Färbung. Geätzte Schliffe zeigen bei Legierungen unter 6 % Sn ein zusammenhängendes Netzwerk, bei dem die Dicke der Fäden mit wachsendem Gehalt der Legierung an Sn zunimmt, über 6 % Sn unregelmäßig gestricktes Gefüge. Bronzen mit 15 % bis 25 % Sn haben vorherrschend dendritisches Gefüge und zeigen auf den Schliffen tannenzweigartige Kristallaggregate, durch reichliche grauliche oder weiße Zwischensubstanz getrennt. Mit 20 % Sn wird das Gefüge merklich feiner, namentlich nach dem Abschrecken. Steigt der Gehalt an Sn auf 25 % bis 40 %, so treten auf den Schliffen Bündel parallel gelagerter feiner Stäbchen auf bei anscheinend wenig Zwischensubstanz. Legierungen mit 40 % bis 90 % Sn zeichnen sich durch Kristallisationsfähigkeit und durch ein blättriges oder schuppiges Gefüge aus. Zwischensubstanz ist nur bei mehr als 80 % Sn vorhanden. Schmilzt man unter KCN um, so erhält man leicht ausgesprochen rhomboedrische Kristalle bei Cu_2Sn und Cu_2Sn_3, nicht näher bestimmte rechtwinklige Kristallisation bei CuSn und $CuSn_2$. Behrens (*a. a. O.*, 72). Die α-Kristalle bilden ein rotes oder gelbes Netzwerk in einer härteren weißen Grundmasse und haben oft einen kupferreicheren Kern. Mengt sich β bei, so tritt zuweilen faserige Struktur auf. γ ergibt laubzweigartige Gebilde mit runden Blättern. δ tritt in den Legierungen mit 25.5 % bis 31.8 % Sn in Rosetten, Farrnblättern oder Stäben auf. η bildet meist Platten. H erscheint in den zinnreichen Legierungen kristallinisch. Heycock u. Neville. — Die Legierungen mit 50 % Cu bilden große stahlgraue harte und brüchige gegen 400° schmelzende Blätter, Rieffel (*Compt. rend.* **37**, 450; *J. B.* **1853**, 376); sie sind, wie die mit 61.8 % Cu (Cu_3Sn), blättrig-körnig; Cu_3Sn läßt sich zu bläulichen kristallinischen Körnern zerstoßen. Riche (*Compt. rend.* **67**, 1138; *J. B.* **1868**, 270). Bronzen mit 9 % bis 10 % Sn zeigen in bestimmter Weise orientierte Kriställchen, sind also inhomogen. Osmond u. Cartaud (*Compt. rend.* **139**, (1904) 404). Eine Legierung mit 1 % Cu wird durch Hämmern, Feilen oder Sägen kristallinisch. W. Campbell (*Proc. Phys. Soc.* **17**, (1900) 337). — Längeres Anlassen der Bronzen mit mehr als 70 % Cu vergrößert die kristallinische Struktur. Shepherd u. Upton. — Farbige Mikrophotographie nach Aetzung mit H_2O_2-haltigem 50 %ig. sd. wss. NaOH bei Révillon u. Beauverie (*Rev. Mét.* **5**, (1908) 885).

β) *Bruch.* — Zeigt bei schneller Erstarrung gleichmäßige Mischfarbe, bei langsamer graue und gelbe Flecke, die von der gröberen Ausbildung der Körner, nicht von Saigerung herrühren. Heyn u. O. Bauer (*Mitt. Materialpr.-Amt*

22, (1904) 137; *Z. anorg. Chem.* 45, (1905) 68). Der Bruch ist bei 15 % bis 25 % Sn feinkörnig, bei 25 % bis 40 % Sn muschlig, BEHRENS; von 93.17 % bis 81.10 % Cu feinkörnig oder körnig, bei 78.97 % Cu glasig-muschlig, bei 76.29 % Cu glasig, bei 72.80 % und 68.21 % Cu muschlig, bei 61.69 % und 34.92 % Cu blättrig-körnig, bei 51.75 % Cu glasig-muschlig, dann glasig-körnig, bei 11.82 % Cu glasig-blättrig, bei 9.68 % Cu erdig. RIEFFEL; MALLET (*Dingl.* 85, (1842) 378).

γ) *Dichte.* — Die Dichte und das spez. Vol. zeigen Sprünge. MAEY (*Z. physik. Chem.* 38, (1901) 291, 301). Ein Maximum der D. von 8.970 liegt bei der Legierung Cu_3Sn (gef. 62.31 % Cu, 37.35 Sn); die zinnreicheren Legierungen werden allmählich immer leichter; bei den Legierungen mit weniger als 20 % Sn wächst die Festigkeit mit der Dichte. THURSTON (*Copper-Tin Alloys, Washington* 1879, 377). Beim Zusammenschmelzen der Bestandteile findet, solange der Gehalt an Cu noch gering ist, Ausdehnung statt, bis die Zus. $CuSn_2$ erreicht ist, dann Zusammenziehung, die bis Cu_2Sn gering ist, darauf plötzlich stark steigt bis Cu_3Sn und dann allmählich abnimmt. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [4] 30, (1873) 351; *J. B.* 1874, 1071). Die D. ist bei 100 % bis 61 % Cu praktisch konstant, bei den abgeschreckten Proben etwa um 0.05 höher als bei den angelassenen. SHEPHERD u. BLOUGH.

D. nach CROOKEWITT (*Spez. chem. de conjunct. metallorum, Amsterdam* 1848; *J. B.* 1847/48, 394): Cu_2Sn 8.512; CuSn 8.072; Cu_2Sn_5 7.652.

Dichten nach anderen älteren Angaben:

	$Cu_{48}Sn$	$Cu_{25}Sn$	$Cu_{20}Sn$	$Cu_{18}Sn$	$Cu_{16}Sn$	$Cu_{15}Sn$	$Cu_{12}Sn$	$Cu_{10}Sn$
RIEFFEL; MALLET	8.79	8.76	8.76	8.78	8.80	8.80	8.87	8.561
CALVERT u. JOHNSON		8.820	8.793			8.825		8.832
RICHE						8.84		8.87

	Cu_9Sn	Cu_8Sn	Cu_7Sn	Cu_6Sn	Cu_5Sn	Cu_4Sn	Cu_3Sn	Cu_2Sn
RIEFFEL; MALLET	8.462	8.459	8.728	8.750	8.575	8.400	8.539	8.416
CALVERT u. JOHNSON					8.965	8.948	8.954	8.533
RICHE		8.84	8.72	8.65	8.62	8.77	8.91	8.15

	Cu_3Sn_2	CuSn	$CuSn_2$	$CuSn_3$	$CuSn_4$	$CuSn_5$
RIEFFEL; MALLET		8.056	7.387	7.447	7.472	7.442
CALVERT u. JOHNSON		7.992	7.738	7.606	7.558	7.517
RICHE	8.06	7.90	7.83	7.44	7.31	7.28

CALVERT u. JOHNSON (*Phil. Mag.* [4] 17, 114; *J. B.* 1859, 120); RICHE (*Compt. rend.* 67, 1138; *J. B.* 1868, 270).

Dichte $\left(D.^{10 \text{ bis } 20}_{4}\right)$ *nach* MAEY:

% Sn	28	39.2	42	56	59	70.3	78.4	80	100
D.	8.903	8.980	8.791	8.357	8.210	7.972	7.726	7.735	7.284

Bronze mit 78.5 % Cu zeigt gegossen D. 8.938, gehämmert 8.929; mit 81.5 % Cu gegossen 8.882, gehämmert 8.938; mit 80 % Cu gegossen 8.912 bis 8.924, gehämmert 8.920. RICHE (*Compt. rend.* 69, 985; *J. B.* 1869, 1018).

Die D. nimmt bei den Bronzen mit 78 % bis 82 % Cu durch Glühen und Abschrecken zu und geht beim Glühen und langsamen Abkühlen nicht wieder auf die ursprüngliche zurück; sie nimmt auch zu beim mechanischen Bearbeiten (Prägen), schneller etwas unter Dunkelrotglut als in der Kälte, und darauffolgendem Abschrecken (von 8.775 auf 8.952) oder Anlassen (von 8.782 auf 8.854). Dagegen erhöhen Legierungen mit 94 % bis 88 % Cu ihre D. weder beim Abschrecken noch beim Anlassen, wenig (z. B. von 8.924 auf 8.932) bei gleichzeitiger mechanischer Bearbeitung. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [4] 30, (1873) 351). Durch Abschrecken nimmt D. ab, BISCHOFF; bei 20 % Sn zu, durch Ausglühen wieder ab. RICHE (*Compt. rend.* 69, (1869) 343).

Spez. Volumina nach MAEY:

% Sn	0	3.8	5.6	7.4	9.0	10.7	12.3	13.8	25.0
v	0.1121	0.1138	0.1139	0.1142	0.1142	0.1136	0.1135	0.1128	0.1132

% Sn	28	39.2	42	56	59	70.3	78.4	80	100
v	0.1123	0.1113	0.1137	0.1197	0.1219	0.1254	0.1294	0.1294	0.1374

δ) *Härte.* — Nimmt von 0 bis 9 % Sn schnell zu, bis 38.21 % Sn etwas langsamer und fällt nach diesem scharfen Maximum; der erste Zweig der Kurve gehört der festen Lsg. $CuSn_{0 \text{ bis } 0.053}$ an und entspricht dem durch thermische und mikrographische Untersuchung gefundenen; das Diagramm steht im Einklange mit dem der elektrischen Leitfähigkeit; der bei letzterem vorhandene Hinweis auf die Verb. Cu_4Sn ist beim Härtediagramm vielleicht infolge der geringen Anzahl der Verss. bei 20 % bis 40 % Sn nicht ausgedrückt. Kurnakoff u. Żemcżużny. Im einzelnen:

Atomverhältnis Cu : Sn	1 : 0	25 : 1	20 : 1	15 : 1	10 : 1	9 : 1	8 : 1	7 : 1	6 : 1	5 : 1
% Sn	0.00	6.83	8.51	11.03	15.68	17.19	18.90	21.03	23.71	28.10
Martens	398	675	816	780	825					1000
Calvert u. Johnson	301.0	602.08	639.58	772.92	916.66					
Mallet	8					5	4	3	2	1

Atomverhältnis Cu : Sn	4 : 1	3 : 1	2 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 3	1 : 4	1 : 5	0 : 1
% Sn	31.73	38.21	51.82	65.02	78.79	84.79	88.14	90.27	100.00
Martens	1020	1100	830	652	487; 218	446; 300	378	364	282
Calvert u. Johnson					135.42	104.17	95.81	83.33	27.0
Mallet	6	7	9	11	12	13	14	15	16

Sklerometrisch bestimmt; die Doppelzahlen drücken die Härten zweier verschiedener Strukturelemente des Schliffs aus. Martens (*Mitt. Techn. Versuchsanst.* 8, (1890) 236). — Gußeisen = 1000. Calvert u. Johnson. — Cu = 10 Mallet. Eine Legierung mit 98.10 % Cu hat Härte 11. Rieffel.

Die Härte der Legierungen nimmt mit dem Gehalt an Sn zu. Beuling (*Eisenztg.* 1888, Nr. 8; *Dingl.* **270**, (1888) 170). Die Härte nimmt vom Sn bis CuSn zu, von Cu_5Sn mit wachsendem Gehalt an Cu ab. Riche (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 351). Die Zunahme mit steigendem Gehalt an Sn erfolgt langsam und stetig bis 31.8 % Sn; die Härte der kupferreichen Kristalle ist kleiner als die der zinnreichen Zwischensubstanz. So beträgt sie bei 4 % Sn für letztere etwa 3.2; bei 18 % Sn für erstere 3.5, für letztere 4.1; bei 20 % Sn 3.6 bzw. 4.2; bei 25 % Sn 3.7 bzw. 4.4; bei 31.8 % Sn 4.6, nach dem Abschrecken 4.5. Die Härte wird bei 40 % und mehr Sn schwankend. Sie beträgt bei 48.2 % Sn (Cu_2Sn) für die Kristalle 4.4, für die Grundmaße 3.4; bei 65.1 % Sn (CuSn) 3.4 bzw. 2.3; bei 78.85 % Sn ($CuSn_2$) 3.3 bzw. 2.3; bei 90 % Sn 2.0 bzw. 1.6; trotzdem in letzterem Falle die Zwischensubstanz etwas weicher als Bankazinn ist, enthält sie etwas Cu. Ggw. von Zn oder Pb erniedrigt die Härte. Behrens. Abschrecken vermindert die Härte. D'Arcet (*Gilb.* **56**, (1817) 104; *Ann. Chim. Phys.* **54**, (1833) 331).

ε) *Festigkeit, Dehnbarkeit und Elastizität.* — Die Festigkeit des Cu nimmt durch Zusatz von Sn bis 4 % schnell, dann unregelmäßig (vgl. die Dichten) bis 17.34 % Sn zu, fällt sehr schnell bis etwa 27.5 %, langsamer bis 37.5 %, erreicht ein absolutes Minimum vielleicht bei 45 % Sn, wächst von 52.5 % bis 77.5 % Sn langsam und unregelmäßig und nimmt dann ebenso ab. Der Bruchwiderstand des Cu nimmt bis 3.76 % Sn zu, fällt dann schnell bis 23.24 % Sn, wird noch etwas kleiner zwischen 23.24 % und 73.80 % Sn und steigt schließlich allmählich bis 99.46 %. Thurston. — Die größte Zugfestigkeit hat eine Bronze mit etwa 80 % Cu, die aus β-Kristallen mit sehr wenigen α-Kristallen besteht. Bancroft (*Versamml. Am. Chem. Soc.*, Dez. **1900**; *Metall.* **2**, (1905) 194). Die Zugfestigkeit der Bronzen mit mehr als 70 % Cu ist durch die Ggw. von reinen an Sn reichen α-Kristallen bedingt; die höchste haben Bronzen mit 78 % bis 81 % Cu, Mischungen aus α- und β-Kristallen, nach dem Anlassen unter 510° Mischungen von α- und δ-Kristallen. Legierungen mit reinen α-Kristallen verändern ihre Festigkeit beim Erhitzen wenig; solche mit 74 % bis 87 % Cu werden beim Anlassen oberhalb der Umwandlungstemperatur (510°) fester als beim Anlassen unter 510°. Langes Anlassen verringert die Zugfestigkeit. Die Dehnbarkeit nimmt mit fallendem Gehalt an Cu ab [wie auch ältere Angaben lauten; vgl. ferner Hampe

(*Dingl.* 221, (1876) 188)]; sie kann um etwa 5% vergrößert werden durch Erwärmen auf Rotglut und Abschrecken in W., bei 90% Cu von 10% auf 27% durch geeignete Wärmebehandlung. Langes Anlassen (eine Woche) vergrößert die Dehnbarkeit, bei 540° erheblich, bei 400° weniger. Man kann Bronzeguß mit 44 kg/qmm Zugfestigkeit bei 1.5% Dehnbarkeit oder von 32 kg Festigkeit bei 39% Dehnung herstellen. SHEPHERD u. UPTON. — Die Sprödigkeit nimmt bis 31.8% Sn (Cu_4Sn) langsam und stetig zu. Legierungen mit 1% bis 6% Sn lassen sich kalt zu Blechen hämmern, walzen und biegen; die Grenze der Hämmerbarkeit wird bei 15% bis 18% Sn erreicht. Die Streckbarkeit bei gewöhnlicher Temp. wird schon durch 6% Sn stark beeinträchtigt; Kantenrisse sind auch durch wiederholtes Ausglühen nicht zu vermeiden; nur bis 3% Sn zerreißt Hämmern und Walzen das Netzwerk nicht; bei 5% Sn ist Biegen nur nach vorhergegangenem gelinden Glühen möglich. Bronze mit 1% bis 12% Sn wird durch Glühen spröder und klingender. Solche mit 20% Sn läßt sich bei beginnender Glühhitze mit Vorsicht auf die doppelte Länge und Breite ausschmieden, abgeschreckte auf die dreifache. Bronze mit 25% Sn hat größere Bruchfestigkeit als solche mit 20% Sn. Die Legierung mit 38.5% Sn ist nach langsamen Erstarren sehr bröcklig. BEHRENS. Bronzen mit 78% bis 82% Cu reißen in der Kälte, lassen sich aber etwas unter Dunkelrotglut leicht schmieden und walzen; solche mit 94% bis 88% Cu schon in der Kälte. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 351). — Die Dehnbarkeit des Cu wächst etwas bis zu einem Gehalte von 2% bis 4% Sn, nimmt dann ab und erreicht zwischen 37.5% und 47.5% Sn ein Minimum. THURSTON. Die streckbarste Bronze hat etwa 90% Cu; sie besteht aus α-Kristallen und sehr wenigen β-Kristallen. BANCROFT. Die Legierungen mit 3% Sn, die nur aus einer festen Lsg. bestehen, sind heiß walzbar, die mit mehr als 8% Sn, die noch einen anderen Gefügeteil enthalten, nicht mehr. GUILLET (*Rev. Mét.* 4, (1907) 627; *Compt. rend.* **144**, (1907) 1008). Wird die Dehnbarkeit des Cu = 1 gesetzt, so ist die von $Cu_{10}Sn$ 2, von Cu_9Sn 3, von Cu_8Sn 4, von Cu_7Sn 5, von $CuSn_4$ 8, von $CuSn_5$ 6; Cu_6Sn, Cu_5Sn, Cu_2Sn, CuSn, $CuSn_2$, $CuSn_3$ sind spröde, Cu_4Sn und Cu_3Sn bröcklig, $CuSn_4$ und $CuSn_5$ zähe. MALLET. Die Legierungen von CuSn bis Cu_5Sn sind ungemein spröde. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 351). Cu, das sehr wenig Sn enthält, wird beim Schmieden in der Kälte bald so hart und spröde, daß es ausgeglüht werden muß. Die Legierungen mit vorherrschendem Cu (bis zu etwa 85%), sind nervig, zähe, etwas hämmerbar, von schöner Politur; die mit 85% bis 75% Cu härter, trockner, spröder, minder gut zu feilen. GUETTIER. Die mit 81.5% bis 78.5% Cu sind in der Kälte spröde wie Glas, bessern sich aber bei 300° bis 350° und lassen sich bei Rotglut wie Fe oder Aluminiumbronze bearbeiten. RICHE (*Compt. rend.* **69**, (1869) 343). Die Legierung mit etwa 65% Cu ist sehr spröde und wird von der Feile kaum angegriffen. Diese Eigenschaften erhalten sich bis etwa 50% Cu, von da ab werden die Legierungen wieder weicher, weniger spröde und lassen sich für Maschinenteile, die starke Reibung auszuhalten haben, verwenden. GUETTIER. Die Zähigkeit vermindert sich mit zunehmendem Gehalt an Sn, so daß Bronzen bis zu 5% und nicht über 6% Sn hämmerbar und zu Draht ausziehbar sind, solche mit 25% und mehr Sn schon bei leichtem Schlage zersplittern. Bronze mit nicht mehr als 10% Sn (Rotguß) hatte in 25 mm dicken Stäben Bruchbelastung 11880 kg, Tragkraft auf 1 qcm 2424 kg, Dehnung auf 200 mm Länge 16 mm. BEULING. Die Verbb. oder die festen Lsgg., die sich beim Schmelzen zersetzen, sind nicht biegsam. GUILLET (*Compt. rend.* **144**, (1907) 1273). Elektrolytische Bronzen mit mehr als 88% Cu lassen sich leicht biegen, kupferärmere werden hart und brechen beim Biegen. CURRY. — Die Brüchigkeit mancher Bronzen hängt in erster Linie von der Erstarrungsgeschwindigkeit ab. GIOLITTI u. PANNAIN (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 668; *C.-B.* **1909**, I, 696). Abschrecken, namentlich bei 600° bis 800°, verbessert die mechanischen Eigenschaften; die Bruchfestigkeit erreicht für alle Legierungen ein Maximum bei 600° Abschrecktemperatur, die Dehnbarkeit bei 600° für Bronze mit 79% Cu, bei 800° für solche mit 91% Cu. GUILLET (*Rev. Mét.* 2, (1905) 116). Dehnbarkeit und Zähigkeit werden durch Abschrecken vermehrt. D'ARCET. Die Zugfestigkeit und Streckbarkeit der Bronzen mit mehr als 92% Cu wird durch Wärmebehandlung sehr wenig verändert, die der Bronzen mit 75% bis 92% Cu stark beeinflußt (Inversions-

temperatur etwa 500°). Bancroft. Ueber die Festigkeit bei höherer Temp. vgl. Heycock u. Neville (*Phil. Trans.* [A] 202, (1903) 19). — Ggw. von Oxyden beeinträchtigt die Festigkeit; um sie zu entfernen, wird mit Alkalisilicofluorid geschmolzen, da Si besser reduziert als C oder Phosphor. Weiller (*D. R.-P.* 27590 (1883)); X. Müller (*Dingl.* **254**, (1884) 492). Kleine Mengen von Pb, Fe und Zn machen das Kupferzinn zäher, leichter feil- und drehbar. Vgl. a. Dick (*Dingl.* 250, (1883) 30). — Die Elastizitätsgrenze steigt bis 61.32 % Zinn. Thurston. Bronze mit 88 % Cu hat den Elastizitätsmodul 10600 kg/qmm. Voigt (*Wied. Ann.* 48, (1893) 674). Unter 24 % Sn etwa 14000, bei 25 % bis 75 % Sn meist sehr unregelmäßig — bei 34.47 % Sn 19000, bei 37.35 % Sn (Maximum der Dichte) weniger als halb so groß, bei 48.2 % Sn 5175, bei 58.26 % Sn über 23000 —, darüber auch noch unregelmäßig mit der Neigung zur Abnahme mit steigendem Gehalt an Sn (Mittel 7500 bis 8000). Thurston. Ueber Elastizität und Bruchfestigkeit von Bronzen mit 89.47, 89.87 und 90.60 % Cu verschiedener Herkunft vgl. Tresca (*Compt. rend.* 76, (1873) 1232).

ζ) *Optische Eigenschaften.* — Die Legierungen mit 99 % bis 90 % Cu sind kupferrot bis dunkel rotgelb, die mit 88 % orangegelb, die mit 85 % gelb, die mit 80 % gelblichweiß, die mit 80 % bis 50 % weiß, die mit 50 % bis 35 % grauweiß, die mit weniger als 35 % wieder weiß und zinnähnlich. Bischoff. Die Legierung mit 68.5 % Cu ist nach dem Polieren am weißesten; die kupferreicheren (z. B. mit 70 % Cu) zeigen einen Stich ins Gelbliche, die zinnreicheren (so die mit 67 % Cu) einen ins Bläuliche. Otto (*Ann.* **102**, 66; *J. B.* **1857**, 621). Bei 98.1 % Cu rosa, 96.3 % morgenrot, 93.2 % gelbrot, bis 90 % rötlich, bis 89 % rötlichgelb, bei 87.7 % gelb, bei 86.2 % gelblich, bis 82.8 % rotgelb, bis 79 % gelbrot, bis 72.8 % blaurot, bei 68.2 % aschgrau, bei 61.7 % dunkelgrau, bei 51.8 % grauweiß, bei 35 % weißer in zunehmendem Maße. Rieffel; Mallet. Vgl. a. unten. Bronze mit 76 % Cu hat grauen Bruch, aber glänzend gelbrote Feilfläche. Shepherd (*J. Phys. Chem.* 8, (1904) 421).

η) *Thermische Eigenschaften.* — Mittlerer Ausdehnungskoeffizient bei 900° und 10 % Sn 0.0000220, bei 800° und 20 % Sn 0.0000270, bei 700° und 30 % Sn 0.0000295; die permanente Kontraktion wird bis 1 % erreicht. Le Chatelier (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1097). — Die Bronzen mit 1 % bis 12 % Sn zeigen schöne Anlauffarben, am lebhaftesten im Orange und Hochrot, mit den stärksten Farbengegensätzen u. Mk. im Rotviolett. Mit steigendem Gehalt an Sn zieht sich das Maximum der Färbung nach Gelb hin, während die Anlaufhitze wächst. So können in 6 %ig. Bronzen die zinnreichsten Aussaigerungen gelblichweiß sein, während die kupferreichsten Stellen des Schliffs Rotviolett erreichen. Rötliche Legierungen mit 7 % bis 8 % Sn werden im Reduktionsraume eines Blaubrenners bei Kirschrotglut gelblich, indem die zinnreiche Zwischensubstanz sich ausbreitet und die roten Kristalle anfrißt. Dies tritt namentlich ein, wenn man Oxydation nicht ausschließt und die Haut von CuO jedesmal durch verd. H_2SO_4 entfernt. Behrens. Vgl. a. S. 1307. — Beim schnellen Abschrecken der bis unter den Schmp. erhitzten Legierungen bleiben gewisse Mischkristalle oder Verbb. erhalten, die beim langsamen Kühlen zerfallen. Durch allmähliches Erwärmen kann man eine feste Lsg. verschiedenartiger Kristalle erhalten, die beim Abschrecken erhalten bleibt. Heycock u. Neville (*Proc. Roy. Soc.* 68, (1901) 171). S. a. unter ε).

Der Schmp. sinkt mit wachsendem Gehalt an Sn. Der Erstarrungspunkt von Cu_4Sn und Cu_3Sn liegt zwischen dem Schmp. des Sb und dem Sdp. des Cd. Riche (*Compt. rend.* **69**, (1869) 343). Setzt man die Schmelzbarkeit des Sn = 1, so sinkt die der Legierungen $CuSn_5$ .... CuSn ..... $Cu_{10}Sn$ regelmäßig bis 15. Mallet. Die eutektische Legierung mit 1.73 At. Cu auf 100 At. Sn oder 0.915 T. Cu in 100 T. Legierung erstarrt bei 226.76°. Das Lösen von 1 g-At. Cu in 100 g-At. Sn bewirkt eine Gefrierpunktserniedrigung von 2.91°. Heycock u. Neville (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 379; **61**, (1892) 911). Die *Erstarrungspunkte* sind nach Heycock u. Neville (*Phil. Trans.* [A] **189**, (1897) 47, 62):

% Sn	0	0.92	2.70	5.69	10.78	18.43	26.24	30.12	32.53
At.-% Sn	0	0.50	1.47	3.13	6.08	10.80	16.02	18.77	20.53
Erstarrungspunkt	1082.1	1076.9	1065.5	1044.6	1000.4	909.6	788.8	757.7	742.0°

% Sn	33.66	35.91	37.50	38.20	38.77	39.70	40.79	42.27	45.03
At.-% Sn	21.39	23.10	24.32	24.88	25.35	26.09	26.96	28.18	30.51
Erstarrungspunkt	738.8	734.3	730.8	729.0	727.4	724.5	720.7	714.9	702.8°

% Sn	49.65	54.47	59.12	62.97	67.81	71.55	76.97
At.-% Sn	34.57	39.07	43.67	47.68	53.03	57.41	64.17
Erstarrungspunkt	680.0	655.1	633.1	615.7	593.8	576.1	546.7°

% Cu	0	0.50	2.45	4.99	9.63	15.55	18.98
At.-% Cu	0	0.93	4.48	8.92	16.39	25.57	30.42
Erstarrungspunkt	232.32	229.69	262.60	364.4	433.1	496.3	521.2°

Alle Legierungen außer den bei 600° bis 700° schmelzenden Verbb. Cu_4Sn und Cu_3Sn [nach seinen älteren Angaben Cu_3Sn und CuSn] zeigen beim Erstarren Saigerung; die äußeren Schichten eines Geschützrohres waren reicher an Sn als die inneren; in letzteren schieden sich aber zinnreichere Legierungen (11.21 % bis 14.49 % Sn) als weiße kristallinische Körner ab. RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 351). Das Gemisch aus 2 T. Cu und 1 T. Sn und das aus 1 T. Cu und 2 T. Sn bleibt auch bei langsamem Erkalten homogen. KARSTEN. — Geschmolzene Bronze schließt leicht Gase ein (vgl. a. S. 1307), so daß beim Erstarren Bläschen entstehen. Diese Neigung ist bei Legierungen mit mehr als 84 % Cu am größten. SHEPHERD u. UPTON. Sie wird durch geringe Mengen Fe und Zn vermindert. TISSIER (*Le Technologiste, avril* **1862**, 348; *J. B.* **1862**, 657). — Die Leichtflüssigkeit wird durch etwas Pb, auch P, nicht durch Mn (s. diese Legierungen), BEULING, erhöht.

ϑ) *Magnetische Eigenschaften.* — Die magnetische Suszeptibilität des Cu nimmt mit wachsendem Zinngehalt zunächst ab, im einzelnen

Vol.-% Sn	0	1.0	7.0	13.8	24.2	33.2	66.4	97.9	100
$k \times 10^{-6}$	−1.22	−1.13	−1.40	−1.88	−2.07	−2.06	−1.43	+0.28	+0.31

CLIFFORD (*Phys. Rev.* **26**, 424; *Sc. Abstr.* [A] **11**, (1908) 527).

ι) *Elektrische Eigenschaften.* — Die elektrische *Leitfähigkeit* ergibt eine von 8.6×10^{-4} bis 7.3×10^{-4} abfallende Grade zwischen Sn und CuSn, dann eine horizontale bis nahe an Cu_3Sn, zu diesem einen steilen Anstieg, dann einen steilen Abfall von 9.2×10^{-4} bis 2×10^{-4} zwischen Cu_3Sn und Cu_4Sn, ein langsames Ansteigen bis 6.6×10^{-4} bei 9.7 Gew.-% (5.3 At.-%) Sn in Cu und schließlich steiles zum reinen Cu. GUERTLER. Einen ähnlichen Verlauf fand schon CHANDLER-ROBERTS, und zwar im Verhältnis: Cu 167, $Cu_{15}Sn$ 65, $Cu_{10}Sn$ 51, Cu_7Sn 45, Cu_5Sn 40, Cu_4Sn 37, bei 65 % Cu 49, Cu_3Sn 83, Cu_2Sn 73, CuSn 73, $CuSn_5$ 82, Sn 85 an nicht angelassenen Legierungen bei 15°. Cu_4Sn hat die geringste, Cu_3Sn die höchste Leitfähigkeit. KAMINSKY (*Proc. Phys. Soc.* **6**, 53; *Chem. N.* **47**, (1883) 304). Die Leitfähigkeit fällt schnell von der des reinen Cu zur Legierung mit 85 Vol.-% Cu und bleibt dann annähernd konstant. MATTHIESSEN (*Rep. Brit. Assoc.* **1863**, 37). — Die elektrische Leitfähigkeit λ bei Drähten von 1 qcm Querschnitt und 1 cm Länge ist in elektromagnetischen BA.-Einheiten nach LODGE (*Phil. Mag.* [5] **8**, (1879) 554) im Vergleich mit den nach den Verss. von MATTHIESSEN u. HOLZMANN (*Pogg.* **110**, (1860) 190) berechneten Werten λ_m:

% Cu	100	94.3	87.4	68.3	61.8	19.2	0
$10^{-2} \times \lambda$		655	585	210	912	771	845
$10^{-2} \times \lambda_m$	6100	751	535			764	751

Die Leitfähigkeit 93.08 von Cu geht durch 0.1 % Sn auf 89.90 zurück, durch 1.33 % Sn auf 48.52, durch 4.90 % Sn auf 19.47. MATTHIESSEN u. HOLZMANN (*a. a. O.*, 222). Die Unstetigkeit der Leitfähigkeit (vgl. a. A, b)) bleibt bestehen, wenn man die Bronzen mit Pb schmilzt. BALL. — Die Leitfähigkeit nimmt zwischen 0° und 100° bei sehr geringem und bei hohem Gehalt an Sn stark, sonst weniger ab; bei 1.41 Vol.-% Sn um 21.74 %, bei 6.02 um 9.25 %, bei 11.61 um 6.60 %, bei 12.35 um 5.48 %, bei 14.91 um 5.18 %, bei 83.60 um 26.24 %, bei 93.57 um 28.71 %. Im einzelnen ist die Leitfähigkeit hartgezogener Drähte bei 1.41 Vol.-% Sn $62.463 - 0.16713\,t + 0.0003163\,t^2$, bei 6.02 % $19.716 - 0.019626\,t + 0.00001390\,t^2$, bei 11.61 % $12.102 - 0.0083587\,t + 0.000003674\,t^2$, bei 12.35 % $10.154 - 0.0067656\,t + 0.00001203\,t^2$, bei 14.91 % $8.8223 - 0.0048266\,t + 0.000002593\,t^2$, bei 83.60 % $12.764 - 0.042457\,t + 0.00008734\,t^2$, bei 93.57 % $12.034 - 0.044828\,t + 0.00009781\,t^2$. MATTHIESSEN u. VOGT (*Pogg.* **122**, (1864) 19). Vgl. a. MATTHIESSEN (*Rep. Brit. Assoc.* **1864**, 128); IHLE (*J. B. Gymnas. Dresden-Neustadt* **22**, (1896) 3). Der elektrische Widerstand eines 1 mm dicken Drahtes aus einer

Legierung mit 10 % Sn beträgt 0.150 + 0.000190 t Ohm. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **111**, (1890) 455).

Das *Potential* in n.H_2SO_4 gegen Sn ist nach PUSCHIN bei 0 bis 65 At.-% Cu sehr nahe dem des reinen Sn, zeigt zwischen 65 und 68 At.-% Cu einen plötzlichen Abfall, bleibt bis 74 At.-% Cu gleich dem von Cu_2Sn, gibt bei 74 bis 77 At.-% Cu einen zweiten viel schärferen Abfall und ist bei mehr Cu annähernd dem des reinen Cu gleich. Im einzelnen:

At.-% Cu	10	20	30	40	50	53	57	60	63	65	68	70
Millivolt	−4	+3	−2	−4	+4	+1	−3	+4	−1	−3	+46	40

At.-% Cu	73	74	77	78	80	85	90	95	100
Millivolt	39	42	480	475	485	492	475	490	495

Potential gegen Sn in gesättigter Lsg. von $SnCl_2$ [3 andere Zahlenreihen a. a. O.] nach HERSCHKOWITSCH:

Mol.-% Sn	11.8	18.6	20.7	25.43	28.19	30.3	34.5	49.7	68.1	80.9
Millivolt	188.0	184.0	190.0	195.0	125.0	18.0	5.5	0.6	0.4	0.3

Ueber die Potentialsprünge vgl. a. HABER (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 543). Die EMK. ist gleich der des Cu, wenn nicht die Legierungen sehr wenig Cu enthalten. ARMSTRONG (*Chem. N.* 52, (1886) 212). Das *Potential* in der mit 17.5 ccm starkem HCl angesäuerten Lsg. von 33 g $SnCl_2$ in 1750 ccm W. *gegen Cu*, das mit CuCl überzogen ist, verläuft etwas schwankend von 0 % bis 39 % Sn, steigt dann steil von 0.016 V. auf 0.245 V. bei 40 % Sn, weiter auf 0.262 V. bei 60 % Sn und dann nur noch sehr wenig. Der Verlauf ist ähnlich in saurer $SnSO_4$-Lsg. gegen Cu in $CuSO_4$, nämlich etwas schwankend bei 0 % bis 39 % Sn, dann steil von 0.118 auf 0.528 V. ansteigend, dann allmählicher ansteigend zwischen 40 % und 60 % Sn und schließlich mit fast konstantem Werte. Cu_4Sn konnte auch durch Prüfung anderer Zellen nicht gefunden werden. LAURIE.

d) *Chemisches Verhalten.* — Die Oxydation an der Luft (bei gewöhnlicher Temp. oder beim Erhitzen) [s. a. unter c, η)] erfolgt um so schneller, je kupferreicher die Legierung ist; α-Kristalle werden sehr schnell u. Mk. tiefrot oder purpurn. HEYCOCK u. NEVILLE. Bronze mit 30 % Sn wird von 145° an von trocknem O schneller als von feuchtem angegriffen; bei 280° findet Umkehrung statt, indem die Reaktionsgeschwindigkeit im feuchten O fast aufs Doppelte steigt, während die im trocknen O etwas zurück geht. JORDIS u. ROSENHAUPT (*Z. angew. Chem.* 21, (1908) 64). Die Oxydation in Schmelzen ist am größten bei Legierungen mit mehr als 84 % Cu. SHEPHERD u. UPTON. Beim Umschmelzen oxydiert sich Sn schneller als Cu. DUMAS (*Angew. Chem.* 3, 461). Entsteht durch Oxydation des Kupfers Cu_2O, so wird es durch das schmelzflüssige Sn reduziert, so daß der O immer als SnO_2 vorhanden ist, das als Kristalle in der Schwebe gehalten wird oder als Häute in dem zuletzt erstarrenden zinnreichen Gefügebestandteil der Legierung eingeschlossen liegt. SnO_2 entsteht zuweilen auch bei Bedeckung der Schmelze mit Holzkohle, kann durch P entfernt werden, bleibt bei anodischer Behandlung der Legierung in H_2SO_4 zurück. HEYN u. O. BAUER (*Mitt. Materialpr.-Amt* 22, (1904) 137). Vgl. a. O. BAUER (*Z. angew. Chem.* 18, (1905) 245). Die Oxydation während des Gusses wird durch Zusatz von 1 % Al verhindert. TISSIER. Die Oxyde werden entfernt durch Lösungs- oder Reduktionsmittel, RATHHEN (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 703); durch kathodische Behandlung in Lsgg. von KCN, NaOH, NaCl oder NH_4Cl; anodische Behandlung bildet Patina. SETLIK (*Chem. Ztg.* 27, (1903) 454). S. a. weiter unten. Raffinieren von Bronzeguß ist durch Calciumsilicid möglich. H. GOLDSCHMIDT (*Electrochem. Ind.* 6, (1908) 244). — In der schwarzen Kruste einer Bronzestatue fand sich Schwefel. R. WEBER (*Dingl.* 244, (1882) 214; 245, (1882) 86). Die Kruste wird entfernt durch Waschen mit 20 %ig. Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ und danach mit verd. H_2SO_4. BRÜHL (*Dingl.* 243, (1882) 251). Ueber Inkrustationen an Bronzedenkmälern vgl. a. KÄMMERER (*Dingl.* 257, (1885) 196). — Bronze enthält außer O immer S, der beim Glühen in H als H_2S entweicht. LEDEBUR (*Chem. Ztg.* 9, (1885) 303). — Bronze ist gegen heiße Abgase aus Explosionsmaschinen wenig widerstandsfähig. PINTSCH (*Machinery*; *Automobile* 15, (1906) 917). — Wss. Br greift an. HERSCHKOWITSCH (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 160). — Wasserdampf wirkt mechanisch auf die Oberfläche; ihre Gleichmäßigkeit und Dichte bedingt wesentlich die Widerstandsfähigkeit. KNEASS (*J. Franklin Inst.* 159, (1905) 65).

Bronze bedeckt sich in der Erde bei Ggw. von gewöhnlichem W. mit einer aus Malachit und SnO_2 bestehenden *Patina*, worunter sich eine Schicht von Cu_2O — und Cu, WIBEL (*N. Jahrb. Miner.* **1865**, 400) — befindet, in W. noch eine kalkige Oberschicht, in Schlamm, der an organischen Substanzen reich ist, eine Schicht von zinnhaltigem Chalcopyrit. CHUARD (*Compt. rend.* **113**, (1891) 194). Diese und ähnliche Verbb. können durch Behandlung als Kathode in 2%ig. Lsg. von KCN mit schwachem Strome entfernt werden. FINKENER; BUCHNER (*Bayr. Ind.-Gewerbebl.* 22, 239; *C.-B.* **1890**, I, 1086). Der Angriff in der Erde, bzw. durch O, H_2O, NaCl und CO_2 erfolgt wie beim Cu (vgl. S. 661) unter B. von $3CuO, CuCl_2, 4H_2O$ oder von Cu_2O. BERTHELOT (*Bull. soc. chim.* [3] **11**, (1894) 861; *Ann. Chim. Phys.* [7] **22**, (1901) 457). S. a. die einzelnen Verbb. Zunächst wird Cu angegriffen unter B. einer Schicht von CuS. SKINDER. Auf römischen Bronzemünzen fand sich Kupferglanz, Kupferindig, Buntkupfererz und Kupferkies (Kristallographisches a. a. O.). DAUBRÉE (*Compt. rend.* **80**, (1875) 462); GOUVENAIN (*Compt. rend.* **80**, (1875) 1297). Die B. von Patina erfolgt namentlich auf arsenfreien Bronzen; sie wird begünstigt durch häufiges Abwaschen und Abreiben mit Oel. R. WEBER. Man erzeugt sie künstlich durch wiederholtes Bestreichen und darauf folgendes Abreiben mit einem Gemisch von 20 T. Eisessig und 100 T. Knochenöl, BRÜHL, oder mit Kaliumcupritartrat-Ammoniak. ELSTER (*Dingl.* **244**, (1882) 214).

HNO_3, D. 1.25, wirkt schwächer als auf Kupfer. CALVERT u. JOHNSON (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, 435; *J. B.* **1866**, 255). Starke HNO_3 greift die Legierungen mit 1% bis 12% Sn stark an, auch den zinnreichen Gemengteil, solche mit 15% bis 25% Sn weniger schnell, aber, ebenso wie die mit 25% bis 40% Sn, noch stark. BEHRENS. Elektrolytische Bronzen mit weniger als 88% Cu lösen sich schwer in HNO_3. CURRY. Vgl. MATTHIESSEN (*J. Chem. Soc.* [2] **4**, (1866) 502). — H_2SO_4 wirkt viel weniger als auf die Komponenten. CALVERT u. JOHNSON. H_2SO_4 von 50° Bé. greift Bronze, auch als Anode, praktisch nicht an. HARBECK (*D. R.-P.* 189876 (1906)). — HCl, D. 1.1, greift Bronzen mit geringem Gehalt an Cu stärker als Sn an. CALVERT u. JOHNSON. HCl löst beim Kochen das meiste Zinn. CHAUDET (*Ann. Chim. Phys.* **7**, (1818) 275). Starke HCl greift Bronzen mit 40% bis 90% Sn stark an, solche mit 1% bis 12% Sn schwieriger als HNO_3. Legierungen mit 80% bis 90% Sn werden von verd. HCl und selbst von starker Essigsäure angegriffen. BEHRENS. Geringe Mengen Sn vermindern den Angriff des Cu durch HCl. MUSHET (*Phil. Mag.* [3] **6**, (1835) 444). Am besten widerstehen dem HCl und seinem Gemenge mit $FeCl_3$ die mindestens 50 At.-% Sn enthaltenden Legierungen, dem HCl allein schon die Cu_4Sn entsprechenden. HEYCOCK u. NEVILLE.

Konz. wss. NH_3 löst bei kurzer Einw. nur Cu aus den Bronzen mit 1% bis 12% Sn, ist fast ohne Wrkg. von 25% Sn ab (von Cu_4Sn ab, HEYCOCK u. NEVILLE). Wss. KOH greift die weißen Bronzen mit 40% bis 90% Sn stark an. BEHRENS. — Bei Elektrolyse einer kupferhaltigen Sn-Anode in 70° warmer freies Alkali enthaltender Alkalisulfid-Lsg. erfolgt Scheidung des Sn vom Cu. B. NEUMANN (*D. R.-P.* 198289 (1905)).

In Lsgg. verschiedener Salze, namentlich bei Verwendung der Bronzen als Anode, werden die α-Legierungen am schnellsten angegriffen; die $\alpha + \delta$- und $\alpha + \beta$-Legierungen werden an der Oberfläche zinnreicher; die aus β, δ, $\beta + \gamma$, $\delta + Cu_3Sn$, $Cu_3Sn + \varepsilon$ und aus ε bestehenden Bronzen werden wenig verändert und neigen (außer in Chloridlösungen) zum Passivwerden unter B. von SnO_2; die ε + Sn-Bronzen werden an der Oberfläche kupferreich und zerfallen in dem Maße wie sich Sn löst. Die ε-Bronzen sind am widerstandsfähigsten. Der anodische Angriff in 7%ig. Lsg. von $NaNO_3$ ist im Verhältnis bei 95% bis 80% Cu 25, bei 75% Cu 11, bei 70% Cu 5, bei 65% bis 40% Cu 0.5 bis 0.3, bei 35% Cu 5, bei 25% Cu 179, bei 5% Cu 108; in 7%ig. Lsg. von Na_2SO_4

im Verhältnis bei 95 % Cu 38, bei 90 % Cu 76, bei 85 % Cu 13, bei 80 % Cu 9, bei 75 % Cu 4, bei 70 % bis 40 % Cu 0.7 bis 0.2, bei 35 % Cu 4, bei 25 % Cu 16, bei 5 % Cu 37 (Erhöhung der Temp. auf 80° hebt bei 60 %ig. Bronze die Wirksamkeit des schützenden Häutchens nicht auf); in 70 %ig. NaCl-Lsg. im Verhältnis bei 95 % bis 80 % Cu 35 bis 32, bei 75 % Cu 28, bei 70 % bis 50 % Cu 24 bis 27, bei 45 % bis 25 % Cu 40 bis 31, bei 15 % Cu 44, bei 5 % Cu 42 (die Lsg. wird, wenn keine Säure nachgegeben wird, alkalisch und löst dann Sn aus dem sich bildenden dicken Anodenüberzuge); in 7 % Lsg. von $NaC_2H_3O_2$ im Verhältnis bei 95 % Cu 8, 90 % Cu 3, 85 % Cu 0.7, 80 % bis 45 % Cu 0.3 bis 0, bei 35 % Cu 7, 25 % bis 5 % Cu 25 bis 32; in einer Lsg. von 3 % $(NH_4)_2C_2O_4$ und 3 % $H_2C_2O_4$ im Verhältnis bei 90 % bis 70 % Cu 23 bis 25, 60 % bis 40 % Cu 18 bis 7, 15 % Cu 43; in einer Lsg. von 7 % Natriumtartrat und 5 % NaOH im Verhältnis bei 95 % bis 70 % Cu 28 bis 23, bei 65 % Cu 14, bei 60 % Cu 12, bei 55 % bis 45 % Cu 8 bis 6, bei 35 % bis 15 % Cu 35 bis 56, bei 5 % Cu 54. In der letzten und vorletzten Lsg. bildet sich kein schützendes Anodenhäutchen. In wss. Na_2CO_3 erfolgt kein Angriff. Wie Na_2SO_4 verhält sich bei der Elektrolyse $(NH_4)_2SO_4$, und ähnlich $CuSO_4$ bei kupferreichen Bronzen. Ohne Zuhilfenahme der Elektrolyse ähnelt der Angriff in NaCl-Lsg., in die Luft geleitet wird, dem oben beschriebenen; der in neutraler und alkal. 20 %ig. Lsg. von $Na_2S_2O_8$ dem anodischen in Na_2SO_4-Lsg. Curry (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **9**, (1906) 173; *J. Phys. Chem.* **10**, (1906) 474). Seewasser greift Bronze, die nur Spuren von Pb, Fe, Zn enthält, sehr wenig an, so daß Gegenstände, die 300 Jahre am Meeresboden gelegen hatten, nur oberflächlich verändert waren. Ledy (*Echo Mines* 26, 5719; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **59**, (1900) 105). Vgl. a. Diegel (*Verh. Ver. Gewerbfl.* **1899**, 313; *St. u. Eisen* **24**, (1904) 573). — Legierungen mit 0 % bis 56 % Cu fällen Pb aus Lsgg. von $PbCl_2$ in HCl bis zu demselben Gleichgewichtszustande, wie Sn sie fällt; solche mit 57 % bis 60 % Cu fällen Pb nicht, auch nicht Cu aus der an CuJ gesättigten Lsg. in 0.5 n. KJ, dagegen aus CuBr in 0.5 n. KBr und aus CuCl in 0.5 n. HCl; solche mit mehr als 60 % Cu fällen auch CuBr und CuCl nicht mehr, wohl aber $CuSO_4$ und $CuCl_2$. Die Ergebnisse der Fällung des Pb durch Legierungen mit 55 % bis 60 % Cu sind dieselben für langsam und für schnell abgekühlte Bronzen. Legierungen mit 57 % Cu fällen noch wenig Pb, wohl wegen Verarmung der Oberfläche an freiem Sn durch Oxydation seitens des in der Fl. gelösten O. Sackur u. Pick. Ueber die mkr. Prüfung nach dem Angriff durch ammoniakalische Lsg. von CuCl und darauf durch Pikrat vgl. Guillet (*Rev. Mét.* **4**, (1907) 1036). — Ueber die Einw. von Hg siehe bei diesem. — Vergorene Maische greift nicht an. Gawalowski (*Z. anal. Chem.* **38**, (1899) 769).

B. *Verbindungen und bestimmte Legierungen.* — Vgl. a. A), namentlich unter c). Die ältesten Bronzen sind zinkfrei. Wibel (*Die Kultur der Bronzezeit, Kiel* **1865**). Die Lsg. von Cu in Sn ist bei dessen Schmp. bei 0.9 % Cu gesättigt. Heycock u. Neville; F. Foerster. Cu scheidet sich aus seinen Lsgg. in Sn mit um so weniger Atomen Kristallzinn ab, je höher die Temp. dabei ist. F. Foerster.

a) *Mit 100 % bis 94 % Cu. Schmiedbare Bronze.* — Antikes Messer aus Sibirien mit 0.32 % Zinn. Struve (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] 9, 282; *J. B.* **1866**, 841). Telephondraht mit 1.01 % Sn. L. Schneider (*Mitt. Labor. Generalprobieramts Wien* **1877**, 22; *J. B.* **1887**, 2520). Im Elisabethpoler Gouvernement ausgegrabene Bronzen hatten 0.24 % und 1.10 % Sn; $D._{18}$ 8.44 bzw. 8.57. Skinder (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 209; *C.-B.* **1909**, I, 702). Altägyptische Bronze mit 2 % Sn. Berthelot (*Compt. rend.* **140**, (1905) 183). Prähistorische Bronze mit 2.40 % Sn. Henrich u. Roters (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 1322). Bronze für Maschinenteile mit 2 % Sn. Lafond (*Mitt. Gewerbever. Königr. Hannover* **1855**, 31; *C.-B.* **1855**, 457). Antike Münzen mit 1.08 % und 3.38 % Sn. Commaille (*J. Pharm.* [3] **44**, 5; *J. B.* **1863**, 726). — Die *Legierung für italienische Münzen* mit 95.80 % Cu, 3.82 Sn, 0.2 Pb, 0.2 Verunreinigung zeigte u. Mk. Lappen einer festen Lsg. α und dazwischen liegende Kristalle einer zweiten festen Lsg. β. Letztere rührt von der schnellen Abkühlung bei Herst. der Legierung her. Zur Verarbeitung auf die Münzen wird die Legierung oftmals erhitzt, abgeschreckt und gewalzt, wodurch die Struktur verändert wird, bis schließlich der Prägedruck die Kristalle α und β zertrümmert und ein feinkristallinisches Korn gibt. Giolitti u. Pannain (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 668; *C.-B.* **1909**, I, 696). — Keltische Bronze aus Böhmen mit 4.31 % Sn. Stolba (*Ber. böhm. Ges. Wiss.* 27. Febr. **1860**; *J. B.* **1860**, 686). Keltische Hacke mit 4.70 % und 5.20 % Sn. Hawranek (*Ber. Wien. Akad.* 9, 273; *J. B.* **1853**, 275). Cochinchinesische Feldschlange mit 5.4 % Sn. Roux (*Compt. rend.* 52, 1046; *J. B.* **1861**, 894). Münze Hiero I. mit 5.49 % Sn. Phillips (*J. Chem. Soc.* 4, 252; *J. B.* **1851**, 683). Antike Bronze aus Danzig mit 5.59 % Sn, D. 7.12. Reichardt (*N. Repert.*

22, 684; *J. B.* **1873**, 276). — Für *Medaillen* (s. a. unter c)) sind Bronzen mit 98 % bis 99 % Cu, GUETTIER, mit 97 % bis 96 % Cu am zweckmäßigsten. RICHE.

b) *Mit 94 % bis 92 % Cu.* — Keltischer Stab mit 6.08 % Sn. HAWRANEK. Antikes Messer aus Sibirien mit 6.35 % Sn. STRUVE. Antike Bronzen aus Oldenburg mit 6.33 % und 6.85 % Sn. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **69**, 213; *J. B.* **1857**, 621). Bronzebarre aus Bolivien. FLIGHT (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 134). Französisches Geschütz aus dem 17. Jahrhundert mit 7.8 % Sn. ROUX.

c) *Mit 92 % bis 88 % Cu. Geschütz- und Medaillenbronze.* — Altägyptischer Ring mit 8 % Sn. BLANCKENHORN (*Mitt. Gesch. Mediz. Naturw.* **6**, (1907) 375). Alte Schwertklinge aus Irland mit 8.17 % Sn. PHILLIPS. Keltische Lanzenspitze mit 8.23 % Sn. STOLBA. Englisches Geschütz mit 8.26 % Sn. REICHELT (*Kunst-Gewerbebl. Bayern* **1852**, 647; *J. B.* **1852**, 770). Preußisches Geschütz mit 9.1 % Sn. REICHELT. Streitäxte mit 9.19 % und 9.89 % Sn. PHILLIPS. Geschütz mit 9.28 % Sn. REICHELT. Münze Philipp III. mit 9.43 % Sn, D. 8.71. PHILLIPS. Schwertklinge aus England mit 9.58 % Sn. PHILLIPS. Attische Münze mit 9.61 % Sn. HELD. Sogenannte *Manganbronze* [aber ohne Mn] mit 9.58 % Sn. DUDLEY (*J. Franklin Inst.* **133**, (1892) 82). Antike Messer aus Sibirien mit 9.64 % und 10.10 % Sn. STRUVE. Neugriechische Münze mit 9.73 % Sn. L. SCHNEIDER. Schweizerische Geschütze mit 9.81 % und 10.38 % Sn. BOLLEY (*Schweiz. polyt. Ztschr.* **1861**, 6, 97; *J. B.* **1861**, 894). Französisches Geschütz mit 9.90 % Sn. BOLLEY. Attische Münze mit 9.95 % Sn. PHILLIPS. Räder für Spinnmaschinen mit 10 % Sn. KÖCHLIN (*Dingl.* 27, (1828) 173). Sehr reine Legierung aus der Bronzezeit mit 10 % Sn. KRAUSE (*Arch. Pharm.* [3] **8**, 326; *J. B.* **1876**, 259). Schwertklinge aus Irland mit 10.02 Sn. PHILLIPS. Votivtafel, etwa 700 v. Chr., mit 10.04 % Sn. BERTHELOT (*Compt. rend.* **104**, (1887) 266). Alte Bronze aus Lalajant mit 10.10 % Sn. SKINDER (*Mitt. kaukas. Mus.* **3**, (1907) 1; *C.-B.* **1908**, I, 220). Attische Münze mit 10.58 % Sn. ULICK. Geschütz mit 10.77 % Sn. REICHELT. Geschütz aus dem 17. Jahrhundert mit 11.1 % Sn. ROUX. Macedonische Münze mit 11.44 % Sn. MONSE. Altägyptische Bronze mit 11.47 % Sn. BERTHELOT (*Compt. rend.* **140**, (1905) 183). Keltischer Ring mit 11.64 % Sn. HAWRANEK. Alter harter Meißel mit 11.76 % Sn. REYER (*J. prakt. Chem.* [2] **25**, (1882) 258). — *Medaillenbronze* hat 92 % bis 88 % Cu [vgl. a. unter a)]; ein Zusatz von 2 % bis 3 % Zn und etwas Pb schadet nicht. D'ARCET; DE PUYMAURIN (*Rapp. sur les procédés chim. et mech. pour la fabr. des médailles de bronce, Paris* **1824**; mit CHAUDET). — *Stahlbronze* oder *Uchatiusbronze* wird eine auf besondere mechanische Art bearbeitete Bronze mit 10 % Sn genannt. Vgl. VON UCHATIUS (*Dingl.* **217**, (1875) 122); VOLKMER (*Ueber Stahlbronze, Wien* **1875**); KÜNZEL (*Die Bronzelegierungen, Dresden* **1875**, 116). — Geschützbronze mit 89 % Cu ($Cu_{15}Sn$) hat D. 8.84. RICHE.

d) *Mit 88 % bis 85 % Cu.* — Keltische Geräte und Waffen mit 12 % Sn. CLARKE (*Ann. Phil.* 7, (1816) 73). Antike Statuette aus Oldenburg mit 12.13 % Sn. ERDMANN. Macedonische Münze mit 12.99 % Sn; D. 8.69. PHILLIPS. Altes Beil von Härte 5 mit 13.08 % Sn. REYER. Harter Kern eines Meißels aus Altägypten mit 13.30 % Sn (weicher Mantel mit 4.67 % Sn). COLSON (*Compt. rend.* **134**, (1902) 989). Beil und Spiegel aus Gallien mit 14.1 % und 14.2 % Sn. GIRARDIN (*J. Pharm.* [3] 23, 252; *J. B.* **1853**, 725). Altes von Quarz schwer ritzbares Schwert mit 14.38 % Sn. REYER.

e) *Mit 85 % bis 75 % Cu. Glockenmetall.* — $Cu_{10}Sn$ (84.33 Cu) ist deutlich gelb; Cu_8Sn (81.15 Cu). Cu_7Sn (79.02 Cu) und Cu_6Sn (76.31 Cu) sind gelblich, sehr hart, feinkörnig, bei dunkler Rotglut hämmerbar. RICHE. Cu_6Sn konnte nicht in gut entwickelten Kristallen erhalten werden. BEHRENS. — Zusatz von 1½ % Fe verbessert den Klang von Glockenbronze. OVERMANN (*Moulders a. Founders Guide*); POLAND (*Brass World* **3**, (1907) 327; *Z. angew. Chem.* 21, (1908) 1002). — Bronze von Antikythera mit 15 % Sn. RHOUSOPOULOS (*Chem. Ztg.* 29, (1905) 1198). Altägyptische Münze mit 15.64 % Sn. PHILLIPS. Alte Axt, durch Feldspath kaum ritzbar, mit 15.99 % Sn. REYER. Chinesische Gongbronze mit 17 % Sn. BERGERON (*Monit. scient.* **11**, (1869) 1125). Asiatischer Sarg mit 19.66 % Sn. GÖBEL (*Schw.* **60**, (1830) 407). Glocken von 1670 mit 21.06 % und 21.67 % Sn. HEYL (*Ann.* **62**, (1847) 86). Antiker Spiegel mit 21.5 % Sn. GIRARDIN. Altägyptische Pfeilspitze mit 22.02 % Sn. GÖBEL. Altägyptischer Münzprägestempel mit 22.51 % Sn. ZENGHELIS (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 1116). — Ueber die Zus. verschiedener Glocken vgl. BISCHOFF (*Das Kupfer*, 243).

f) *Mit 75 % bis 60 % Cu. Spiegelmetall.* α) Cu_4Sn. — Die langsam abgekühlte Legierung mit 31.8 % Sn hat bei gewöhnlicher Temp. diese Zus. HEYCOCK u. NEVILLE (*a. a. O.*, 48). Ist die beste Legierung für Metallspiegel; ein Ueberschuß von Cu oder Sn kann die Bronze außerordentlich brüchig machen. BEHRENS. Durch Zusatz von etwas As lassen sich auch andere Bronzen für Spiegel verwendbar machen. LITTLE. —

Zur Darst. weißer Klumpen aus gut ausgebildeten Rhomboedern mit End-

fläche schmilzt man Spiegelbronze mit KCN im kleinen Tiegel und erzwingt einheitliche Kristallbildung durch Aufsetzen des Tiegels auf eine Eisenplatte oder durch Ausgießen des Inhalts auf eine kalte Schieferplatte. Brennt Sn ab oder nimmt man einen Ueberschuß von 3 % Cu, so erhält man neben einer geringeren Zahl kleinerer Rhomboeder Kreuze und Gitter, die wahrscheinlich der Legierung mit 75 % Cu angehören. (Ber. 68.2 % Cu). BEHRENS (*a. a. O.*, 88). Schmilzt man Legierungen mit 52 % Cu, Sn und Pb, die 4 At. Cu auf 3 At. Sn enthalten, so saigern sie beim Abkühlen, wobei sich Cu_4Sn im wesentlichen oben abscheidet. BALL. — Die unmittelbar erhaltene Legierung ist graugelb mit stark muschligem Bruch (vgl. a. A, c)), CHANDLER-ROBERTS; blättrig, spröde wie Glas, RICHE; weiß, dicht, von muschligem Bruch. BALL. Durch Abschrecken bei 726° erhält man Kristalle, die erheblich reicher an Cu als die Schmelze sind. HEYCOCK u. NEVILLE. HCl und KOH wirken sehr träge, wss. NH_3 ist (auch nach Zusatz von NH_4Cl) fast ohne Wrkg. $CuCl_2$ verkupfert die weißen Adern und Tüpfel des Schliffs, dann vollständig. Die Lsg. von CrO_3 in 50 % ig. H_2SO_4 löst kräftig und gleichmäßig. Zur Aetzung von Schliffen ist am besten starkes wss. KOH mit Zusatz von $KMnO_4$ oder $K_3Fe(CN)_6$ zu verwenden. BEHRENS. Scheint etwas löslich zu sein in β). GUERTLER.

β) Cu_3Sn. — Die aus Legierungen mit 8 % bis 43 % Cu abgeschiedene feste Phase ist diese Verb. (Beim Zusammenschmelzen mit Pb gef. im Durchschnitt 61.3 % Cu, ber. 61.6). SHEPHERD u. BLOUGH (*a. a. O.*, 639). — 1. Man behandelt eine an Sn reiche Legierung (z. B. 2 T. Sn auf 1 T. Cu) mit k. konz. HCl, zerreibt die Lamellen im Achatmörser und behandelt nochmals mit HCl. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **120**, (1895) 835). — 2. Man erhitzt Legierungen mit 38 bis 70 At.-% Sn drei Tage und Nächte in dem Dampf von S (454°), schreckt scharf ab, behandelt unter Luftabschluß mit starker HCl bei 30° und trennt von dem grauen oder schwarzen Schlamm. HEYCOCK u. NEVILLE (*Phil. Trans.* [A] **202**, (1903) 66). — 3. Man schließt eine gepulverte Legierung mit 36.4 % Sn in saurer Lsg. von $SnSO_4$ mit Cu, das von CuCl umgeben ist, kurz, zerreibt die Legierung, wenn kein Strom mehr durch die Zelle geht, im Achatmörser und fährt so fort. LAURIE. — 4. Man läßt stark verd. Lsg. von $CuSO_4$ auf eine Zinnplatte wirken. Die Fl. trübt sich stark durch basische Zinnsalze, die sich wegspülen lassen. MYLIUS u. FROMM (*Ber.* **27**, (1894) 637). — 5. Man läßt Zinkstaub auf $CuSO_4$-Lsg. (4Zn : 3Cu) wirken und setzt das hypothetische Cu_3Zn mit wss. $SnCl_2$ um. MYLIUS u. FROMM. — 6. In Legierungen mit 28 % bis 60 % Cu nähern sich die auskristallisierenden Verbb. der Formel Cu_3Sn; die Schmelzflüsse enthalten daneben mehr oder weniger freies Zinn. F. FOERSTER. — 7. Schmilzt man die Legierung mit 38.5 % Sn bei möglichst niedriger Temp. unter KCN um und bringt schnell zum Erstarren, so erhält man eine nahezu homogene, nicht zu spröde, feinschuppige M., deren Oberfläche u. Mk. rechtwinklige Kristallgebilde zeigt. BEHRENS (*a. a. O.*, 89). — 8. Ueber die Entstehung bei der Saigerung bleihaltiger Legierungen vgl. α). BALL. — Weiße (bläuliche, RICHE (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, (1873) 351), bläulich-graue, CHANDLER-ROBERTS) kristallinische Blätter, unl. in HCl. LE CHATELIER. In der nach der Formel zusammengeschmolzenen Legierung u. Mk. als sehr harte sechszackige Sterne. CHARPY (*Compt. rend.* **124**, (1897) 957). Blau, mit kristallinischem und unebenen Bruch. BALL. Lockere graue, aus metallglänzenden Kriställchen bestehende Schicht. Saigert beim Schmelzen nicht. MYLIUS u. FROMM. Scheint nach Ueberschmelzung und bei langsamer Erstarrung in Cu_4Sn und Cu_2Sn zu zerfallen. BEHRENS. Im übrigen vgl. A, b). Potential gegen Zinn +0.45 V., SACKUR u. PICK, 0.50 V., PUSCHIN. Gegen Säuren ziemlich beständig. Heiße konz. Salzsäure löst bis auf einen kleinen Rest das Sn auf. MYLIUS u. FROMM. Durch HCl langsam angreifbare Platten. HEYCOCK u. NEVILLE.

		Mylius u. Fromm.					Le Chatelier.	Laurie.
		1.	2.	3.	4.	5.		
Cu	61.7	63.4	62.5	61.9	62.6	61.3	59	
Sn	38.3	36.6	37.5	38.1	37.4	38.7		41.2
Cu_3Sn	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		

1. aus neutraler, 2. und 3. aus angesäuerter Lsg. von $CuCl_2$, 4. u. 5. aus angesäuerter 1 %iger Lsg. von $CuSO_4$. Mylius u. Fromm. Heycock u. Neville fanden 38.73, 38.53, 39.73, 38.97 % Sn (ber. 38.35).

Zerteilt man die durch Lösen von Cu in Sn, das erheblich über seinen Schmp. erhitzt ist, hergestellten Legierungen in grobe Stücke und übergießt diese mit k. rauchender HCl, so löst sich das überschüssige Sn, und man erhält graue, sehr harte und spröde Blätter (aus der Legierung mit 1 % Cu leichte Flocken, u. Mk. ein Haufwerk glänzender Nädelchen), die mit HCl nur noch sehr langsam H entwickeln. Sie werden von wss. NH_3 kaum angegriffen, durch verd. HNO_3 langsam oxydiert, durch Cuprisalz-Lsgg. langsam verkupfert, durch die Lsg. von CuCl in HCl nicht. Gef. 38.52 % bis 55.95 % Cu bei einem Gehalte der Ausgangslegierung von 1 % bis 28 % Cu, Zahlen, die zwischen denen für Cu_3Sn und CuSn liegen. Die Zus. der Rückstände ändert sich nicht wesentlich bei Angriff der Legierungen durch rauchende HCl bei —10° bis —15° oder bei anodischer Behandlung in der Lsg. von $SnCl_2$ in HCl. Läßt man eine Legierung mit 10 % Cu langsam erkalten und behandelt die ersten Kristallisationen und die von der größten mittleren Fraktion abgegossene Mutterlauge mit starker HCl, so erhält man Rückstände mit 45.91 % bzw. 39.30 % Cu. Das letztere Prod. und der Rückstand, der auf die erste Art aus Legierungen mit 1 % und 5 % Cu erhalten wurde, bestehen wahrscheinlich zum größten Teil aus CuSn. F. Foerster.

γ) *Andere Legierungen.* — Chinesischer Hartguß mit 25 % Sn. Bischoff. Alter heidnischer Ring mit 25.03 % Sn. Burckhard (*Jenaische Z.* 5; *C.-B.* 1870, 503). Bronze eines Sarges mit 26.74 % Sn. Göbel. Eine aus kupfer- und zinnreicher Krätze erschmolzene Bronze mit 65.00 % Cu, 33.90 Sn, 0.70 Pb, 0.40 Zn + Fe war weiß, spröde, von dicht spiegelndem Bruch. D.$^{21.5}$ 8.896 (aus den Komponenten ber. 8.404). W. Stahl (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **41**, (1902) 613). Ueber Spiegelmetall mit 28.7, 30.0, 30.8, 31.18, 31.3, 32, 32.78, 33 % Sn vgl. Ludwig (*Arch. Pharm.* [2] **82**, 271; *J. B.* **1855**, 851); Richardson, Little, Mudge, Sollitt (*Cosmos* **1853**, 459); Edwards, Otto (*Ann.* **102**, 65; *J. B.* **1857**, 621); Airy (*Phil. Mag.* [3] **34**, 532; *J. B.* **1849**, 639).

g) *Mit 60 % bis 1 % Cu. Weiche weisse Bronze.* — Cu_2Sn (51.84 % Cu). — Bläulichgrau, zinkähnlich, kristallinisch, sehr spröde. Riche. Potential gegen Sn + 0.2 V., Sackur u. Pick, + 0.05 V., Puschin (diese Zahl ist, vielleicht infolge oberflächlicher B. einer an Cu reicheren Legierung, zu klein, Sackur u. Pick). — CuSn (34.99 % Cu). — Weißgrau, kristallisiert, spröde. Riche. Die Analyse der aus dem ternären System Cu-Pb-Sn sich abscheidenden festen Phase ergibt, daß diese nicht CuSn ist. Shepherd u. Blough. Ueber die Entstehung beim Behandeln von Legierungen mit rauchendem HCl vgl. f, β); fraktioniertes Kristallisierenlassen der Legierung mit 5 % Cu führt nicht zum Ziel. F. Foerster. CuSn oder vielmehr die etwas kupferreichere Phase H spielt eine wichtige Rolle in Antifriktions-Legierungen. Hält man Legierungen mit 45 % bis 87 % Sn lange Zeit auf 350°, so wandelt sich η völlig in H um. Die Behandlung mit starker HCl bei 30° unter Luftabschluß hinterläßt dann glänzende schlanke spießige Gebilde, aus denen k. starke HCl nach dem Waschen weder Cu noch Sn löst. Sie weisen im Mittel 61.1 % Sn auf, sind also CuSn, das etwas Cu_3Sn in fester Lsg. enthält. Heycock u. Neville (*a. a. O.*, 9, 66). — $CuSn_2$ (21.21 % Cu). — Zinngrau, kristallisiert, ziemlich hart. Riche. In einem verzinnten Kessel hatten sich regelmäßige sechsseitige schwierig nach 0P spaltbare Säulen gebildet. Miller (*Phil. Mag.* [3] **6**, (1835) 6, 107). Sie waren gelblich-grünlichweiß, glänzend, duktil; D. 7.53; ll. in sd. HCl. Gef. 21.88 % Cu, 77.63 Sn (ber. für $CuSn_2$ 21.2 und 77.8). Roth (*Pogg.* **36**, (1835) 478). — Cu_3Sn_7. — Ein Hüttenprodukt aus Schlackenwalde in Form langer, zum Teil sehr dünner weißer Prismen, äußerlich goldgelb angelaufen, halbgeschmeidig, D. 6.994, l. in kochendem HCl farblos, enthielt 18.91 % Cu. 80.83 % Sn (ber. 18.77, 81.23). Rammelsberg (*Pogg.* **120**, (1863) 54). — $CuSn_3$ (15.21 % Cu). — Zinngrau, kristallisiert bei langsamem Abkühlen. Riche. — $CuSn_5$ (9.73 % Cu). — Zinngrau, weich wie Sn, nicht kristallinisch. Riche. — Eine bei 350° bis 450° schmelzende Legierung mit 1 % bis 1.5 % Cu wird als *Aluminiumlot* benutzt. Novel (*Compt. rend.* **116**, (1893) 256).

h) *Verschiedene Bronzen.* — Ueber andere antike Bronzen siehe besonders: Fellenberg (*Mitth. naturf. Ges. Bonn* **1860** u. **1861**); Lenz (*Mineralogie d. alten Griechen u. Römer*); Göbel (*Einfluss d. Chemie f. Ermittel. d. Völker d. Vorzeit*); Hünefeld u. Picht (*Rügens metall. Denkmäler d. Vorzeit*); Bischoff (*Das Kupfer u. seine Legier., Berlin* **1865**); Abel (*Chem. N.* **18**, 111; *J. B.* **1868**, 917). — Aegyptische Bronzen: Berthelot (*Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, (1901) 5; *Compt. rend.* **140**, (1905) 183). — Indische Bronzen:

ARCHE u. HASSACK (*Dingl.* **253**, (1884) 514). — Japanische Bronzen: MARQUARD (*Dingl.* **254**, (1884) 138). — Aus dem europäischen Bronzezeitalter: CORSE (*Foundry*, Juli **1908**); BEZZENBERGER (*Analysen vorgeschichtlicher Bronzen Ostpreussens, Königsberg* **1904**). — Französische Bronzen: PÉRISSÉ (*Dingl.* **256**, (1885) 239); prähistorische: CHESNEAU (*Compt. rend.* **137**, (1903) 653). — Vgl. ferner: SPIRGATIS (*Ann.* **181**, (1876) 394); E. BUSSE (*Z. anal. Chem.* **17**, (1878) 53); HUPPERTZ (*Z. Ver. d. Ing.* **1885**, 329). — Ueber Verunreinigungen prähistorischer Bronzen mit P und Sb vgl. CHESNEAU (*Compt. rend.* **137**, (1903) 653).

II. Kupfer, Zinn und Sauerstoff. A. *Cuprostannat.* — Die Lsg. von $SnCl_2$ in wss. KOH gibt mit $Cu(NO_3)_2$ einen grüngelben Nd., der bei Luftabschluß gelb, dann zu rotem wasserhaltigem Cuprostannat wird. Er geht an der Luft in $Cu(OH)_2$ und $Sn(OH)_4$ (oder in Cupristannat? GMELIN) über. LEYKAUF (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 129). Vgl. C). — *Cuprocassiterit* wird von ULKE (*Proc. Am. Inst. Min. Eng.* **21**, (1892) 240; *Z. Kryst.* **23**, (1890) 509) als $2CuOH,4SnO_2,Sn(OH)_4$ gedeutet. Grauschwarz, D. 4.534. Enthält [vgl. a. HEADDEN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **45**, (1893) 107, 109)], 12% bis 21% CuO und 9% bis 14% Fe_2O_3.

B. *Cupristannat.* $CuSnO_3$. a) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Aus Cuprisalzen durch K_2SnO_3. Grün. MOBERG. Ueber Darst. als Farbenmaterial vgl. ELSNER (*Chem.-techn. Mitth.* **1859/60**; *Polyt. C.-B.* **1861**, 494).

b) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Man setzt zu ammoniakalischer Cuprisalz-Lsg. K_2SnO_3 so lange, bis sich der Nd. wieder löst, und verdunstet die Lsg. sehr langsam über H_2SO_4. — Hellblaue kleine Kristalle. Ll. in wss. NH_3. DITTE (*Compt. rend.* **96**, (1883) 703). [Keine analytischen Daten.]

C. *Stannocuprostannat.* $3SnO,Cu_2O,SnO_2,5H_2O$. — Man vermischt die (durch Weinsäure dargestellten) ätzalkalischen Lsgg. von SnO und CuO, so daß die erstere im Ueberschuß bleibt. Die sich schwach gelblich färbende Fl. scheidet nach längerem Stehen Cu_2O aus, bei allmählichem Erhitzen zum Sieden dagegen Salz C) als schwarzes (getrocknet grünliches) fein zerteiltes Pulver, in das auch bereits abgeschiedenes Cu_2O übergeht. — Verliert bei 100° 4.73% H_2O (ber. für 2 Mol. H_2O 4.58). In höherer Temp. oxydiert sich das Salz unter Feuererscheinung zu Cuprostannat. Wss. NH_3 und verd. Säuren zers. langsam, konz. HCl vollständig in Cu, $SnCl_2$, $SnCl_4$ und CuCl. LENSSEN (*J. prakt. Chem.* **79**, 90; *J. B.* **1860**, 182).

	Berechnet von JÖRGENSEN.		LENSSEN (Mittel).
2Cu	127	16.16	17.06
4Sn	472	60.14	58.73
6 O	96	12.23	
$5H_2O$	90	11.47	11.89
$3SnO,Cu_2O,SnO_2,5H_2O$	785	100.00	

D. *Ammoniumcupristannat.* $(NH_4)_2O,CuO,SnO_2,2H_2O$. — Aus den Kristallen B, b) durch Einw. der sehr stark ammoniakalischen Mutterlauge bei gewöhnlicher Temp. — Dunkelblaue ziemlich große Kristalle. Swl. in k. W., das allmählich NH_3 fortnimmt. L. in Säuren zu einer grünen Fl., die beim Erwärmen gelatiniert. DITTE. [Keine analytischen Daten. Sollte nicht $CuSnO_3,NH_3$ vorliegen? P.]

III. Kupfer, Zinn und Schwefel. — *Zinnkies* ist wohl nicht CuS_2,SnS_2 oder CuS_2,Sn_2S_3, sondern 2CuS,FeS,SnS. RAMMELSBERG (*Mineralchem.* **1886**, 271). S. a. unter Cu und Fe. — Eine mit Zinnkies verwandte oder identische Verb. beobachtete DAUBRÉE (*Compt. rend.* 92, 57; *J. B.* **1881**, 1351) als Neubildung auf antiken Münzen, die in einer sulfathaltigen Quelle Korsikas gefunden wurden.

IV. Kupfer, Zinn und Halogene. — Das Doppelsalz von $CuCl_2$ mit $SnCl_4$ konnte nicht isoliert werden. BIRON (*J. russ. phys. Ges.* **36**, (1904) 489).

V. Kupfer, Zinn und Phosphor. *Phosphorbronze.* — War schon PARKES 1848 bekannt (*Dingl.* 202, (1871) 48, 381). Von MONTEFIORI-LEVY und KÜNZEL 1869 in die Technik eingeführt. Vgl. a. DE RUOLZ-MONTCHAT u. DE FONTENAY (*Compt. rend.* **73**, (1871) 1468); MONTEFIORI-LEVI u. KÜNZEL (*Compt. rend.* **74**, (1872) 314; *Am. Chemist* **5**, (1874) 178; *Essais sur l'emploi de divers alliages, Bruxelles* **1871**); KÜNZEL (*Die Bronze-*

legierungen, Dresden **1875**, 44). — Setzt man dem Cu und Sn beim Schmelzen P zu, so wird die Oxydation verhindert und schon vorhandenes Oxyd in eine Phosphatschlacke übergeführt; außerdem bildet sich eine Verb. mit 1 Aeq. P auf 9 Aeq. Sn. Montefiori-Levy u. Künzel (*Wochenschr. niederösterr. Gewerbever.* **1871**, Nr. 19; *Dingl.* **200**, (1871) 379). P wird in Verb. mit Cu oder Sn eingebracht. Beuling (*Z. Ver. d. Ing.* **31**, (1887) 117; *Eisenztg.* **1888**, Nr. 8; *Dingl.* **270**, (1888) 171). — Farbe ähnlich dem kupferhaltigen Au. Elastizität 80%, absolute Festigkeit 170% größer als die der Bronze. Sehr hart und dünnflüssig. Montefiori-Levy u. Künzel. Vgl. a. Dumas (*Compt. rend.* **73**, (1871) 530). D. bei weniger als 1% P höher, bei mehr als 1% P niedriger als sich aus den Komponenten berechnet; Wärmeleitfähigkeit bei 4% Sn 960, wenn die des Cu 1000 ist. Künzel. Hat geringen Reibungskoeffizienten. Philip (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1188). Die Härte läßt sich durch Erhöhung des Gehalts an P ohne merkliche Verringerung der Zähigkeit beliebig steigern. Beuling. Eine Bronze aus 80% Cu und 20% Phosphorzinn mit 2½% P ist stahlhart. Von Friese (*Dingl.* **225**, 314; *J. B.* **1877**, 1121). Schon 1/3000 T. P macht gewöhnliche Bronze härter und widerstandsfähiger. De Ruolz-Montchat u. De Fontenay (*Compt. rend.* **83**, 783; *J. B.* **1876**, 1077). Vgl. a. Polain (*Rev. univers.* **35**, (1874) 595; *J. B.* **1875**, 1038). Bronze mit 18% Sn ist härter als solche mit 5%ig. Phosphorzinn hergestellte, die nach der Fertigstellung allerdings nur Spuren von P enthält. Behrens (*a. a. O.*, 83). Phosphorbronze, die gewalzt werden soll, darf nicht über 0.05% P und darf kein Zn enthalten. Sperry (*Brass World* **3**, (1907) 399; *Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 1002). Gegen mechanische Beanspruchung widerstandsfähiger als gewöhnliche Bronze. Dudley (*J. Franklin Inst.* **133**, 82; *Monit. scient.* [4] **6**, (1892) I, 584). Vgl. a. Versuchsstation der Berl. Gewerbeakad., Jenny, Uchatius, Kirkaldy (*Dingl.* **209**, (1873) 186). Die Ueberlegenheit wird bestritten. Bauschinger u. Stölzel (*Bayer. Ind.- u. Gewerbebl.* **1875**, 247; *J. B.* **1875**, 1037). Zeigt u. Mk. außer etwas lichterer Färbung und, bei geringem Gehalt an P, etwas geringerer Härte der kupferreichen Kristalle, kaum Unterschiede von der gewöhnlichen Bronze. Behrens (*a. a. O.*, 124). — Bronze mit 10% Sn und 1% P schm. bei 1250°, mit 9.97% Sn und 1.17% P bei 1242°, mit 10.15% Sn und 1.08% P bei 1233°. Künzel. Bronze mit 5% bis 20% Sn, das 5% und 2.5% P enthält, ist äußerst dünnflüssig und saigert nicht. Von Friese. — Elektrische Leitfähigkeit 29 (Cu = 100), Weiler (*C.-B. Opt. Mechan.* **6**, (1885) 28; *Wied. Ann. Beibl.* **9**, (1885) 525); viermal so groß wie die des Fe, Bède (*Dingl.* **270**, (1888) 170). Spez. Widerstand der Phosphorbronze des Handels in elektromagnetischen Einheiten nach Dewar u. Fleming (*Phil. Mag.* [5] **34**, (1892) 333):

bei	100	18.75	0.8	−80	−100	−182°
	9071	8581	8483	8054	7883	7371

Thermokraft gegen Bronze für 1° in Mikrovolt: Draht aus Phosphorbronze −0.05 bis −0.16, Blech −0.4, gezogene Stangen −4.95. A. G. Warren u. Murphy (*Electrician* **60**, 602; *Chem. Ztg. Rep.* **32**, (1908) 224). — Widerstandsfähig gegen Atmosphärilien, Seewasser (vgl. a. Philip) und Säuren. Von Friese. Nach Angriff durch H_2O_2-haltiges 50%ig. sd. wss. NaOH wird die feste Lsg. α schnell rot, blau und violett, während der den P charakterisierende Gefügeteil kastanienbraun auf fast weißem Grund erscheint. Révillon u. Beauverie (*Rev. Mét.* **5**, (1908) 886). — Beim Angriff durch die Lsg. von CuCl in wss. NH_3 erscheint u. Mk. die Lsg. α und der Bestandteil δ, der durch Pikrat geschwärzt wird, während zugleich P mehr hervortritt. Guillet (*Rev. Mét.* **4**, (1907) 1036). Rohpetroleum, Mineralschmieröl, Rüböl und 4%ig. Speiseessig greifen stark an. Gawalowski (*Z. anal. Chem.* **38**, (1899) 769). — *Verwendung* für Maschinenteile an Stelle von Schmiedeisen und Stahl. — *Analysen* ergaben 4.88% bis 8.99% Sn und 0.17% bis 0.76% P, Bauschinger u. Stölzel; Priwoznik (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **45**, (1886) 352); 0.004% P und 0.038% Sauerstoff. Ledebur (*Chem. Ztg.* **19**, (1885) 303). Der Gehalt an P kann bis 2.5% steigen. Künzel.

VI. Kupfer, Zinn und Kohlenstoff. *Stannocuprocyanid.* — 3KCN,CuCN fällt aus wss. $SnCl_2$ einen weißen käsigen Niederschlag. Gmelin.

VII. Natrium, Zinn und Kupfer. — Man fügt zu Cu eine Legierung von 90% Sn und 10% Na. Aehnelt der Phosphorbronze, ist aber weniger spröde. Weiller (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **56**, (1897) 4). [Sollte das Na nicht nur den Zweck haben, den O fortzunehmen? P.]

VIII. Calcium, Zinn und Kupfer. — Bronzen mit niedrigem Gehalt an Ca sind spröde, hart und an der Luft ziemlich beständig, solche mit höherem oxydieren sich leicht. DETLIK, STANEK u. MILBAUER (*Rigaische Industrieztg.* 9, (1905) 111) bei BÜRGEL (*Elektrochem. Z.* **13**, (1907) 209). — Dampft man SnO_2 mit wss. $Cu(NO_3)_2$ (1 Mol. : 1 Mol.) im Wasserbade ein, glüht, mengt mit 2 Mol. $Ca(OH)_2$ und erhitzt unter 8 Atm. bei Ggw. von W., so erhält man hydraulische Bindemittel. ZEMENTFABRIK STEINSCHAL MAX REICHE (*D. R.-P.* 205083 (1907)).

IX. Aluminium, Zinn und Kupfer. — Eine Legierung aus 85% Cu, 14.90% Sn und 0.10% Al ist leicht gießbar, SPERRY (*Brass World* 2, 219; *Metall.* 3, (1906) 804); eine aus 96% Cu, 4% Sn, 1% Al zähe wie Kanonenbronze, aber härter, und hämmerbar wie Messing, TISSIER; eine aus 8% Cu, 5% Sn und 87% Al gibt leicht völlig homogene und verhältnismäßig steife Güsse. GROSSMANN u. FRIEDR. KRUPP A.-G. (*Am. P.* 886579; *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 254). Eine Legierung aus 1% Cu, 4% Sn, 95% Al ist als Aluminiumlot verwendbar. LANÇON (*D. R.-P.* 66398 (1891)). — Bronzen werden durch Zusatz von Aluminiumbronze verbessert und, wenn sie durch langen Gebrauch und wiederholtes Umschmelzen gelitten haben, wieder in den ursprünglichen Zustand übergeführt. CHEM. FABRIK SCHERING (*Chem. Ztg.* **11**, (1887) *Rep.* 64).

X. Silicium, Zinn und Kupfer. *Siliciumbronze.* — Darst. wie unter (8) bei Siliciumkupfer (S. 1174), WEILLER; vgl. a. X. MÜLLER (*Dingl.* **254**, (1884) 492); aus Cu, Sn und Siliciumkupfer. SPERRY (*Brass World*; *Metall.* 2, (1905) 519). Si entfernt die Oxyde aus der Bronze und macht sie dadurch homogener und fester. Mehr als einige hundertstel Procent Silicium sind schädlich. — Zugfestigkeit 2830 bis 3150 kg/qcm. Elektrische Leitfähigkeit von Telegraphendraht (mit 0.03% Sn und 0.02% Si) 96% der des Cu (bei 4500 kg Zugfestigkeit), von Telephondraht (mit 1.14% Sn, 1.62 Zn 0.05 Si) 34% (bei 7600 kg Zugfestigkeit). HAMPE (*Chem. Ztg.* 12, (1888) 893; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **47**, (1888) 304). Elektrische Leitfähigkeit 35 (Cu = 100). WEILLER. — Eine Legierung von Cu mit 6% Sn und 2% Si hat Farbe und Gefüge einer Bronze mit 15% Sn, aber geringere Härte und daher größere Streckbarkeit. BEHRENS (*a. a. O.*, 122). Vgl. a. GRIEF (*Dingl.* **254**, (1884) 492; **256**, (1885) 422; *Silicium-Bronze-Leitungen*, *Wien* **1885**). — Manche Siliciumbronzen enthalten nur 0.004 und 0.025% Si und neben 1.331 bzw. 0.110 Sn und 1.645 bzw. 0.034 Zn 96.89 bzw. 99.73 Cu. PRIWOZNIK (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **40**; *Z. angew. Chem.* **1893**, 181).

XI. Chrom, Zinn und Kupfer. — Ueber Chrombronze vgl. SLATER (*Engl. P.* 9460 (1884)).

XII. Vanadin, Zinn und Kupfer. — Elektrischer Widerstand und Dehnung verschiedener *Vanadinbronzen* bei HELOUIS (*The Metal Ind.* **1907**, 291; *Rev. d'Electrochim.* **1**, (1907) 419).

XIII. Mangan, Zinn und Kupfer. *Manganbronze.* — Mn wird als solches oder besser in Legierung mit Cu zur Bronze gegeben. BEULING. Am besten ist elektrisch hergestelltes Mangankupfer, da es fast kein nachteilig wirkendes Fe enthält. COWLES (*Brass World*; *Metall.* 5, (1908) 303). — Hat Farbe und Glanz wie Kanonenmetall, bedeutende Härte, gegossen Festigkeit und Dehnung wie mittelgutes Stabeisen bei größerer Elastizität, geschmiedet Festigkeit und Dehnbarkeit wie weicher Stahl. WHITE BRASS CO. (*Dingl.* **221**, 334; *J. B.* **1876**, 1078). Eine Legierung mit 10% Mn und 5% Sn ist leichter als Bronze, mit graulichem Ton, hat feinkörniges fast homogenes Gefüge; Härte 3.3. BEHRENS (*a. a. O.*, 125). Geeignet als Lagermetall. BIERMANN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **37**, (1878) 184). Vgl. a. LEVITZKY (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **39**, (1880) 64); KÜNZEL (*Die Bronzelegierungen* **1875**, 43). Die mechanischen Eigenschaften erreichen nicht die von Rotguß und Phosphorbronze. BEULING. Ueber Gehalt von O in Manganbronze vgl. LEDEBUR. Die Manganbronze von PARSON (*Engl. P.* 482 (1876); 11512 (1888)) enthält häufig wenig Sn und Mn, dafür Zn. SPERRY (*Brass World* 1, (1905) 399; *Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 147). Vgl. a. Cu, Fe, Sn, Zn. Zusatz von Al (bis 5%) macht weiß und silberglänzend, verbessert die Festigkeit, Elastizität, Gießbarkeit und Angreifbarkeit. A. H. u. E. H. COWLES (*Am. P.* 415832 (1889); *Chem. Ztg.* **13**, (1889) 1673).

XIV. Antimon, Zinn und Kupfer. a) *Allein.* — Vgl. a. unter XVI. und Cu und Pb. — Man fügt zu schmelzendem Cu Antimon, dann den dritten oder vierten Teil des Sn und schließlich nach sorgfältigem Durchrühren den Rest. KARMARSCH (*Dingl.* **130**, (1853) 41); VOLK (*Dingl.* **197**, (1870) 378). — An Cu reiche Legierungen enthalten Cu_3Sn und Cu_2Sb in Lsg. in Cu; an Sn reiche durch HCl nicht angreifbare Würfel von SnSb und sechsstrahlige Sterne von Cu_3Sn. CHARPY (*Compt. rend.* **126**, (1898) 1646). Eine aus 11% Cu, 74% Sn, 15% Sb bestehende Legierung zeigt nach dem Aetzen mit starkem HCl u. Mk. Würfel von Zinnantimon und Nadeln von Kupfer-

antimon; eine Legierung aus 9.6 % Cu, 81.5 % Sn, 8.8 % Sb neben diesen Kristallen, die weniger zahlreich auftreten, dicke kurze Stäbchen von Kupferzinn; eine aus 3 % Cu, 91 % Sn, 6 % Sb ein ähnliches Bild, aber mit reichlicherer weißer feinkörniger Grundmasse und weit spärlicheren Nadeln und Stäbchen; eine aus 5.5 % Cu, 87 % Sn, 7.5 % Sb eine mkr. Zus., die zwischen derjenigen der Legierung mit 11 % und mit 9.6 % Cu liegt. BEHRENS (*a. a. O.*, 60). Ein 11.11 % Sb, 83.33 % Sn und 5.55 % Cu enthaltendes Lagermetall zeigt u. Mk. harte Nadeln von Cu_3Sn und Würfel von SnSb. Schmp. 225°. Zusammendrückung 1.68 mm durch 2000 kg; nach 1 Stde. Reibung 0.01 g/qcm Gewichtsverlust. SEMPELL (*Metall.* 4, (1907) 669). — Oxydiert man durch Erhitzen und behandelt mit h. 50 %ig. Essigsäure, so geht Cu völlig in Lsg. W. RICHTER (*D. R.-P.* 195792 (1905)). — Eine Legierung aus 750 g Zn, 100 g Sn und 1000 g Cu dient als *Aluminiumlot.* WIRBIN (*Am. P.* 900810 (1908); *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.* 612). — Analysen von Legierungen mit 2 % bis 21.44 % Cu, 70.73 % bis 90 Sn, 7.14 bis 19.51 Sb bei KARMARSCH; PAULI (*Dingl.* **130**, (1853) 171); KIRCHWEGER (*Mitt. Gewerbever. Hannover* **1854**, 201; *J. B.* **1854**, 779); mit 80 % bis 87 % Cu, 12 bis 18 Sn, 1 bis 2 Sb bei BAUMGÄRTL; LAFOND (*Mitt. Gewerbever. Hannover* **1855**, 31). — Ueber *Babbittmetall* mit 4 bis 1.5 T. Cu, 44 bis 45 Sn, 2 bis 3.5 Sb vgl. SPERRY (*Brass World* 2, (1906) 75; *Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 146).

Das *Britanniametall* (vgl. Sn und Sb; ds. Handb., IV, **1**, 382) enthält gewöhnlich kleine Mengen (meist unter 5 %) Cu. Vgl. KÖLLER (*Dingl.* **114**, (1849) 236); BAUMGÄRTL (*Polyt. C.-B.* **1850**, 1511); FAIST (*Dingl.* **127**, (1853) 398); BECHMANN (*Polyt. Notizbl.* **1861**, 123). Macht man Britanniametall in 80° bis 90° warmer Natriumsulfidlösung, D. 1.135, zur Anode, so geht (D_{qm} 300 A.) Cu in den Anodenschlamm. W. SCHULTE (*Ueber die Abscheidung des Sb aus seiner Sulfantimonatlösung, Dissert. Berlin* **1908**, 72). Vgl. a. XVI, E).

b) *Mit Aluminium.* — Als *Lagermetall* dient eine Legierung aus 30 T. Al, 1 T. Kanonenmetall (90 Cu, 10 Sn), 1/4 T. Weißmetall (6 Sn, 1 Cu und 6 Sn, 1 Sb). FLETCHER (*Am. P.* 867194 (1906); *Chem. Ztg.* **31**, (1907) *Rep.* 560).

c) *Mit Aluminium und Magnesium.* — Vgl. MANHARDT (*D. R.-P.* 152784 (1902)).

d) *Mit Wolfram und Aluminium.* — Eine Legierung aus 98.040 % Al, 0.038 W, 1.442 Sb, 0.105 Sn, 0.375 Cu läßt sich leicht bearbeiten und ist sehr säurebeständig. ROMAN (*D. R.-P.* 82819 (1894)).

XV. Wismut, Zinn und Kupfer. a) *Allein.* — *Métal d'Alger*, sehr weiß, politurfähig, hart, luftbeständig, volltönend, zu Tischklingeln, hat 2.4 % Cu, 97 Sn, 0.6 Bi. KÄSTNER bei *Bischoff* (*Das Kupfer usw.*, 312). — *Lot für Aluminiumbronze* von goldener Farbe hat auf 100 T. Cu 900 T. Zinn und 2 bis 3 T. Bi. Schmp. 350° bis 450°, NOVEL (*Compt. rend.* **116**, (1893) 256); 2 bis 10 T. Cu, 89 bis 97 T. Sn und 1 T. Bi. BAUER u. SCHMIDLECHNER (*D. R.-P.* 72684 (1892); *J. B.* **1894**, 594).

b) *Mit Antimon.* — Guter *Pewter* (vgl. ds. Handb., IV, **1**, 382) aus 100 T. Sn, 8 Sb, 2 Bi und 2 oder 8 T. Cu. BOLLEY. — *Tutania* aus 8 T. Sb, 1 Bi, 4 Cu, 100 Sn. BISCHOFF. Vgl. a. XVI, E).

c) *Mit Antimon und Aluminium.* — *Aluminiumlot* aus 13 % Cu, 2 Sn, 10 Bi, 15 Sb, 60 Al. LANÇON (*D. R.-P.* 66398 (1891)).

XVI. Zink, Zinn und Kupfer. — A. *Zinkbronze bzw. Zinnmessing*, je nachdem der Gehalt an Sn größer oder kleiner ist als der an Zn. — 1. Durch Zusammenschmelzen, das in allen Verhältnissen möglich ist. — 2. Elektrolytisch aus einer Lsg., die KCN, CuCN, sowie K_2ZnO_2 und K_2SnO_3 enthält. W. E. NEWTON (*Engl. P.* 1777 (1853)). — Die Legierungen zeigen im Gefüge einen an Cu reichen und einen an Sn reichen Gemengteil, wie die echten Bronzen. BEHRENS (*a. a. O.*, 92, 70). Sie schließen weniger leicht Gase ein als reine Bronze. LEDEBUR.

a) *Zinkbronze.* — Solange Zn nicht vorherrscht, haben die Legierungen das Aussehen von Bronze, sind aber weniger hart. BEHRENS (*a. a. O.*, 92). (Vgl. a. Bronze, S. 1303). Mit 5.36 % bis 8.3 % Zn, 5.35 bis 8.3 Sn, 88.29 bis 83.4 Cu sehr schön gelb, hämmer- und feilbar, von feinkörnigem Bruch; mit 9 % Zn, 9 Sn, 82 Cu schon hart, gelb; mit 14.3 % bzw. 16.6 % Zn, 28.5 bzw. 16.7 Sn, 57.2 bzw. 66.7 Cu gelblichweiß, feilbar, nicht hämmerbar, nicht besonders fest. MARGGRAFF (*Dumas, Angewandte Chemie* 2, 56). — Linearer Ausdehnungskoeffizient bei 86.3 % Cu, 9.7 Sn, 4.0 Zn bei 40° 0.00001782, Zunahme der Längeneinheit zwischen 0° und 100° 0.001802. FIZEAU (*Compt.*

rend. **68**, (1869) 1125). — Rotguß mit 85.7 % Cu, 6.39 Sn, 7.15 Zn, 0.58 Ni hat $D.^{18}$ 8.40; Wärmeleitvermögen bei 18° 0.597, bei 100° 0.710, Temperaturkoeffizient +2.4 ‰; Temperaturleitvermögen bei 18° 0.186, bei 100° 0.216, Temperaturkoeffizient +2.1 ‰; Wärmekapazität bei 18° 0.382, bei 100° 0.392, Temperaturkoeffizient +0.3 ‰; elektrisches Leitvermögen bei 18° 7.89, bei 100° 7.40, Temperaturkoeffizient des Widerstandes 0.80 ‰; Thermokraft gegen Cu bei 18° +2.7, bei 100° +3.1 Mikrovolt. W. JAEGER u. DIESSELHORST (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 425). — Sog. *hydraulisches Metall* mit 83.05 % Cu, 10.81 Sn, 6 Zn, 0.10 Pb ist verhältnismäßig sehr widerstandsfähig gegen Grubenwässer, die Sulfate und freie H_2SO_4 enthalten. J. JONES (*Metal. Ind.* **3**, 171; *Metall.* **3**, (1906) 167). Als *Lagermetalle* und für Statuetten verwendet. Eine Legierung aus 100 T. Sn, 75 Zn, 10 Cu dient als *Lot* für Aluminium. WIBRIN (*Am. P.* 900810 (1908); *Metall.* **6**, (1909) 26). — Analysen bei BISCHOFF (*Das Kupfer*, 306).

b) *Zinnmessing.* — Sn wird kurz vor dem Guß zu Kupferzink gegeben. GUILLET (*Rev. Mét.* **2**, (1905) 104). — Bei zweimal so viel Zn wie Sn behält die Legierung nur bei hohem Gehalt an Cu das Aussehen von Bronze. Eine Legierung aus 80 % Cu, 6 Sn, 14 Zn ist messingfarben, zeigt u. Mk. kleine gelbe Kristallkörner von Härte 3.1 in einer beinahe weißen Zwischensubstanz von Härte 3.2. BEHRENS. Die Legierungen aus 84 Cu, 5 Sn, 11 Zn, oder aus 83 Cu, 5 Sn, 12 Zn sind orangerot; die aus 81 Cu, 4 Sn, 15 Zn und aus 78 Cu, 4 Sn, 18 Zn sind orangegelb, die aus 73 Cu, 4 Sn, 23 Zn desgleichen, heller; die aus 70 Cu, 3 Sn, 32 Zn hellgelb. GUETTIER Vgl. a. BISCHOFF (*Das Kupfer*, 217). — Das mkr. Bild gleicht dem von Messing mit einem geringeren Gehalt an Cu als diese Legierungen aufweisen. Zusatz von Sn (bis zu 4 %) zu Messing erhöht ein wenig die Bruchfestigkeit und die Elastizitätsgrenze, sehr stark die Sprödigkeit, vergrößert die Härte, vermindert (bei mehr als 1 % Sn) sehr schnell die Dehnbarkeit und Striktion. GUILLET. Am festesten ist nach R. H. THURSTON (*Dingl.* **254**, (1884) 377; *Alloys, Brasses and Bronzes*, part III) eine Bronze mit 55 Cu, 43 Zn, 2 Sn; nach E. H. JOBBINS (ebenda) und TOBBINS (*Monit. scient.* [3] **15**, (1885) 481) mit 56 Cu, 42 Zn, 2 Sn oder 57 Cu, 42 Zn, 1 Sn. Die als Antifriktionsmetall verwendete *Harrington-Bronze* mit 55.73 % Cu, 42.67 Zn, 0.97 Sn, 0.68 Fe hat den Zugwiderstand 5000 kg/ccm und 20 % Dehnung für 13 ccm. DUDLEY (*J. Franklin Inst.* **133**, 82; *Monit. scient.* [4] **6**, (1892) I, 584). Die Legierungen sind um so nerviger, hämmerbarer, leichter zu feilen und zu drehen, je mehr Cu sie enthalten. Bei weniger als $^2/_3$ Cu werden sie weiß, trocken, hart und spröde. Das Gemisch aus 50 T. Cu, 25 Sn, 25 Zn ist zerbrechlicher als Glas und hat die Eigenschaften der einzelnen Metalle vollständig verloren. Die Legierung aus 80 T. Cu, 10.5 Zn, 8 Sn sieht wie Messing aus, ist aber härter und steifer. BERTHIER (*Ann. Chim. Phys.* **44**, (1830) 121). — Härtegrad einer Legierung mit 15 T. Cu, 1 $^1/_2$ T. Sn, 2 T. Zn 127 (wie Apatit, ähnlich Hartkupfer). AUERBACH (*Ann. Phys.* [4] **3**, (1900) 108). — Ausdehnung der Längeneinheit (Δ_1) zwischen −191° und +16° bei 84 % Cu, 9 Zn, 6 Sn $\Delta_1 \times 16^6 = 3117$. HENNING im TÄTIGKEITSBER. PHYSIK.-TECHN. REICHSANST. (*Z. Instrumentenk.* **27**, (1907) 115). Aus einer Legierung von 65 % Cu und 35 % Sn verdrängt Zusatz von Zn das Sn; die EMK. wird bei wenig Zn gleich der des Sn und niedriger als die des Zinks. LAURIE (*J. Chem. Soc.* **65**, (1894) 1031). — Sehr widerstandsfähig gegen chemische Angriffe (bei der oben angegebenen Zus.), TOBBINS; gegen Seewasser. GUILLET. Seewasser löst aus einer Legierung mit 50 % Cu, 48 Zn, 2 Sn mehr Cu, aber weniger Zn als aus Messing. CALVERT u. JOHNSON (*J. Arts* **1865**, 296; *Dingl.* **180**, (1866) 304). Legierungen aus 85 % Cu, 10 Sn, 5 Zn werden durch sd. W. nicht angegriffen. BAILEY (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 531). Auf Legierungen mit 86 % Cu, 9 Sn, 5 Zn und 77 Cu, 14.5 Sn, 8 Zn wirkt konz. HNO_3 und HCl wenig, H_2SO_4 gar nicht. HUPPERTZ (*Z. Ver. d. Ing.* **1885**, 331). Legierungen mit 0.65 % bis 1.07 % Sn und 54.7 bis 86.9 Cu verhalten sich als Anoden im allgemeinen wie Messing (siehe S. 1280); der Angriff ist am größten in n. Lsg. von NaCl, am geringsten in Na_2SO_4, ein mittlerer in $NaNO_3$. Die zinnreichste Legierung wird in NaCl etwas weniger als das zinnfreie Messing angegriffen; beide sind etwas unbeständiger als die Legierung mit 0.76 % Sn. In der Lsg. von $NaNO_3$ nimmt der Angriff mit wachsendem Gehalt an Sn ab. In der Lsg. von Na_2SO_4 tritt bei 0 % bis 0.90 % Sn

kein Unterschied auf. [Einzelheiten a. a. O.] LINCOLN, KLEIN u. HOWE (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 526). — Die Legierungen mit höchstens 4 % Sn werden hauptsächlich für Schiffszwecke gebraucht. GUILLET. Namentlich auch für Statuen und Schmuckgegenstände verwendet. — *Analysen* bei BISCHOFF (*Das Kupfer*, 219); französische Bronzen bei PÉRISSÉ (*Génie civ.* **6**, (1884/85) 380; *Dingl.* **256**, (1885) 239). WEILLER's Siliciumbronzetelephondraht hat 97.12 % Cu, 1.14 Sn, 1.62 Zn, 0.05 Si. Letzteres hat nur den Zweck, den Guß zu desoxydieren. HAMPE (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 893).

B. *Mit Aluminium.* — Man schmilzt Cu und Sn, läßt abkühlen, setzt Zn zu und nach dem Abkühlen auf pastenartige Konsistenz Al, erhitzt auf sehr hohe Temp. und gibt 0.10 % NH_4Cl und etwas Pb bei. — Legierungen mit 180, 80, 40 T. Cu; 150, 190, 20 Sn; 660, 500, 360 Zn; 10, 230, 400 T. Al sind sehr widerstandsfähig und leicht zu verarbeiten. Die Härte wird durch den Zusatz geringer Mengen der Salze von Ti, Mn, W erhöht. COTHIAS (*Engl. P.* 14479 (1896); *Chem. Ind.* **20**, (1897) 182). — *Herkulesmetall* besteht z. B. aus 88 % 2 ½ %ig. Aluminiumbronze, 2 ½ % Al, 10 % Sn, 2 % Zn. VAN LANGHENHOVE (*Rev. univ. Mines* [3] **8**, (1889) 53).

C. *Mit Wolfram.* — Die Legierungsfähigkeit des W mit Cu, Sn und Zn wird erhöht, wenn man As als Desoxydationsmittel zugibt und W als Phosphid verwendet. Eine Legierung mit 87 % Cu, 6 bis 8 Zn, 6 bis 4 Sn und ½ bis 1 W (außer Spuren von P und As) hat rotgoldähnliche Farbe, ist gleichförmig und geschmeidig. WHEATLEY (*D. R.-P.* 187416 (1905)). — Die *Wolframlegierung* des Handels hat 86.51 % Cu, 9.04 Sn, 3.47 Zn, 0.23 W, 0.26 Fe, Summe 99.51. VENABLE (*Chem. N.* **40**, 187; *J. B.* **1879**, 1099).

D. *Mit Antimon.* a) *Weisses Metall*, das sehr spröde ist, enthält 10 T. Cu, 20 Sn, 6 Zn, 24 Sb. BISCHOFF.

b) *Mit Aluminium.* — Vgl. FLETCHER u. DIGBY (*D. R.-P.* 203557 (1906)).

E. *Mit Wismut.* — Zur Verzinnung des Fe eignet sich eine Legierung aus 5.1 % Cu, 76.9 Sn, 10.3 Zn, 7.7 Bi. Sehr weiß, hart und klingend. BISCHOFF.

Britanniametall und *Pewter* enthalten häufig außer wenig Cu (vgl. S. 1316) noch einige Prozente Sb und Bi.

XVII. Cadmium, Zinn und Kupfer. — Zusatz von 0.75 % bis 3.5 % Cd erhöht die Zugfestigkeit und Dehnbarkeit der Bronze bei hoher Temp. Besonders gute Ergebnisse liefert eine Legierung aus 92 % Cu, 4.5 Sn, 3.5 Cadmium. CHANDOIR jr. (*Am. P.* 820954; *Metall.* **3**, (1906) 707). Eine Legierung aus 10 T. Cu, 60 Sn, 25 Zn, 3 Cd und 2 Al dient wegen ihres niedrigen Schmp. zum Löten von Aluminium. GRUBER (*D. R.-P.* 197510 (1906)).

Kupfer und Thallium.

A. *Kupferthallium.* — Man trägt Tl in schmelzendes Cu ein. Dabei verflüchtigt sich ein großer Teil des Tl. CROOKES. 1 At. Cu und 2 At. Tl. vereinigen sich unter Borax erst bei beginnender Weißglut. CARSTANJEN (*J. prakt. Chem.* **102**, (1867) 87). — Es entstehen weder Verbb. noch Mischkristalle. Alle Könige, auch der mit nur 1 % Tl, zeigen auf den Schliffflächen mkr. in dem Cu Tröpfchen von Tl. Die an Tl gesättigte Lsg. von Cu enthält bei 959° 35.1 % Tl, die an Tl reiche Schmelze nur 1.8 % Cu. DOERINCKEL (*Z. anorg. Chem.* **48**, (1906) 185). — Bei größerem Gehalt an Cu goldgelb, bei geringerem weiß. CROOKES. Die Legierung aus 1 At. Cu und 2 At. Tl ist lichtmessinggelb (wenn sie durch längeres Liegen an der Luft sich mit einer Oxydschicht bedeckt hat, DOERINCKEL), weich, mit dem Messer zu schneiden. CARSTANJEN. Die 5 % Cu enthaltende Legierung ist hart und kaum hämmerbar. CROOKES. Beginn der Kristallisation bei 10 % Tl 1050°, 20 % Tl 1004°, 30 % Tl 968°, erste Haltepunkte von 20 % bis 90 % Tl etwa 960°, zweite bei 50 % bis 90 % Tl etwa 300°. DOERINCKEL. Läuft auf frischen Schnittflächen gelb bis rötlichgelb an. Verd. H_2SO_4 greift nur das Tl an, wenig konz. HNO_3 löst die Legierung leicht und vollständig mit blauer Farbe, während sich Kristalle des schwerlöslichen $TlNO_3$ ausscheiden. CARSTANJEN.

B. *Thallocuprisulfat.* $Tl_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$. — Kleine, ziemlich blaß grüne monokline Kristalle. WILLM (*Ann. Chim. Phys.* [4] **5**, (1865) 55). Verliert

bei 100° 9.62% H_2O (4 Mol. = 9.33), bei 150° 12.50 (5 Mol. = 11.67), bei 185° 14.30% (6 Mol. = 14.00). WILLM. In 1 l W. lösen sich bei 25° 81 g wasserfreies Salz, oder 1 l Lsg. enthält 0.122 g-Mol. LOCKE (*Am. Chem. J.* 27, (1902) 459). Zersetzt sich sehr leicht beim Vers. es umzukristallisieren. WILLM.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		WILLM.
Tl_2O	424	54.96	54.80
CuO	79.4	10.30	9.51
$2SO_3$	160	20.74	21.20
$6H_2O$	108	14.00	14.30
$Tl_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$	771.4	100.00	99.81

C. *Thallocuproselenid.* $Tl_2S,8Cu_2S$(?). — Der *Crookesit* ist bleigrau, dicht, von der Härte des Kupferglanzes. D. 6.9. NORDENSKJÖLD (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Handl.* **1866**, 361; *J. B.* **1867**, 274, 977). Enthält 18.56% Tl, 46.11 Cu, 1.44 Ag, 0.63 Fe [die Zahlen stimmen etwa auf obige Formel, P.] oder 16.27 (16.89) Tl, 46 55 (44.21) Cu, 5.04 (5.09) Ag, 0.36 (1.28) Fe, 30.86 (32.10) Se. — Auch im *Eukairit* und *Berzelianit* von demselben Fundort (Skrikerum) finden sich Spuren Thallium. NORDENSKJÖLD.

D. *Thallicuprichlorid.* $2TlCl_3,CuCl_2$. — Beim Verdunsten der gemischten Lsgg. von $TlCl_3$ und $CuCl_2$ erhält man zweierlei Kristalle, weiße Prismen und grüne matte Kristalle. Die letzteren enthielten 38.23% Cl (ber. 37.60). WILLM.

E. *Thallicuprijodid-Ammoniak.* $2TlJ_3,CuJ_2,4NH_3$. — Löst man TlJ in HJ, das schwach mit J versetzt ist, übersättigt die rotgelbe Lsg. mit NH_3 und setzt diese Fl. in Anteilen zu der ziemlich verd. schwach erwärmten Lsg. von $CuSO_4,4NH_3$, so fallen schöne glänzende braunrote, oft zentimeterlange Nadeln nieder, die durch k. W. schnell zu waschen, zu pressen und neben $CaCl_2$ zu trocknen sind. — Hinterläßt beim Erhitzen auf 120° 54.82% TlJ und CuJ (ber. 54.80). — Zers. sich bei längerem Auswaschen teilweise; auch durch wss. NH_3, in dem es sich teilweise löst. L. in A. grünlichgelb. Beim Erwärmen mit Zn und W. geht J völlig in Lsg., während Cu und Tl als Metall beim Zn bleiben. S. M. JÖRGENSEN (*J. prakt. Chem.* [2] 6, (1872) 82).

			JÖRGENSEN (Mittel).	
2Tl	408	26.23	25.75	
Cu	63.5	4.08	4.35	
3J	381	24.49	24.70	65.25
5J	635	40.83		
$4NH_3$	68	4.37		
$2TlJ_3,CuJ_2,4NH_3$	1555.5	100.00		

F. *Kaliumthallocuprinitrit.* — Beim Vermischen konz. Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$, $TlNO_3$ und KNO_3 in $NaNO_2$-Lsg. fällt kein Niederschlag. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem*, 18, (1898) 461).

G. *Bariumthallocuprinitrit.* — Löst man äquimolekulare Mengen von $Ba(NO_3)_2$ und $TlNO_3$ einerseits, von $Cu(NO_3)_2$ andererseits und mischt, so erhält man einen dem $K_2BaCu(NO_2)_6$ ähnlichen Nd. U. Mk. bräunlichgrüne Würfel, vollkommen isotrop. Pulver grün. Weniger l. in W. als $K_2BaCu(NO_2)_6$. Gef. 17.21% Ba + 11.57% NO_2, 44.88% Tl + 10.14% NO_2, 6.85% Cu + 9.91% NO_2. Es liegt wohl eine isomorphe Mischung vor. PRZIBYLLA.

Kupfer und Blei.

I. Kupferblei. — Bei Rotglut löst sich Cu leicht in Blei. HEYCOCK u. NEVILLE (*Phil. Trans.* [A] 189, (1897) 42, 60). — a) *Darstellung.* — 1. Man schmilzt Cu unter Luftabschluß, fügt geschmolzenes Pb zu, rührt in starker Hitze und kühlt schnell ab. Bei langsamem Abkühlen steigt eine an Cu reichere Legierung in die Höhe und erstarrt früher; aus ihr läßt sich noch Pb ausschmelzen. PERCY-RAMMELSBERG (*Metallurgie des Silbers u. Goldes* **1881**, **161**). Innige Legierung von Cu und Pb läßt sich nur sehr schwer erzielen. Gleichartige Legierungen mit 1% Pb lassen sich wohl nur durch plötzliche Abkühlung erhalten. HAMPE

Z. B. H. Sal. 22, (1874) 116). Pb legiert sich nur sehr wenig mit Cu. BALL (*J. Chem. Soc.* 53, (1880) 170). Ueber die B. aus Cu und PbO bzw. PbS vgl. II, A) und IV). — 2. Eine Mischung aus gleichen Teilen CuO und Pb wird durch Entzündung an einer Stelle mit Si zur Rk. gebracht; der von flüssiger Schlacke überdeckte gute König setzt sich in zwei Schichten ab, von denen die untere aus einer Legierung von gleichen Teilen Cu und Pb, die obere aus sprödem Cu mit etwa 10% Si und geringen Mengen Pb besteht. H. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* 14, (1908) 559). — 3. Aus geschmolzenem Cu (60 T.), SiO_2 (40 T.) und PbO. So wird z. B. eine sonst nicht darstellbare Legierung mit 60% Cu erhalten. DANNERT (*D. R.-P.* 176279 (1905); 186316 (1906)).

b) *Konstitution.* — Cu und Pb bilden nach dem Verlaufe der Potentialkurve weder chemische Verbb. noch feste Lsgg. Die EMK. Pb|n-$Pb(NO_3)_2$|$PbCu_x$ steigt für 15 bis 95 Atom-% Cu nur von 0 bis 6 Millivolt. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* 39, (1907) 869; *C.-B.* 1908, I, 108). Ein Eutektikum liegt bei etwa 0.06 bis 0.2 At.-% Cu. Bei 60 At.-% Pb liegt der eutektische Punkt bei 327°. HEYCOCK u. NEVILLE (*a. a. O.*; *J. Chem. Soc.* 61, (1892) 911). Das Schmelzdiagramm ergibt keine chemische Verb., ROBERTS-AUSTEN (*Fourth Rep. Alloys Research Committee*; *Engng.* 63, (1897) 225); K. FRIEDRICH u. LEROUX (*Metall.* 4, (1907) 299); läßt auf eine Verb. mit etwa 30% Cu schließen. GAUTIER u. ROLAND-GOSSELIN (*Bull. soc. d'encourag.* 95 bzw. [5] 1, (1896) 1310). Vgl. unter c).

c) *Eigenschaften.* — Rötlichgrau. — Ist aus zwei Kristallarten aufgebaut, die den reinen oder nahezu reinen Komponenten zukommen. K. FRIEDRICH u. LEROUX. Die Legierungen mit 17 bis 65 At.-% Pb trennen sich beim Erstarren in eine rötliche und eine bleigraue Schicht, während die bleireicheren homogen erstarren. HEYCOCK u. NEVILLE. S. a. weiter unten. — Ueber den Einfluß kleiner Mengen Pb auf die Zähigkeit und Dehnbarkeit des Cu vgl. S. 638 u. 640. Eine Legierung aus gleichen Teilen Cu und Pb läßt sich gut zu Blechen walzen. GUETTIER (*Monit. industr.* 1848, 1261; *Dingl.* 114, (1849) 280). — Durch Zusatz von 1 At. Cu zu 100 At. Pb fällt der *Erstarrungspunkt* des letzteren um 6.3; durch Zusatz von 1 At. Pb zu 100 At. Cu um 10.0 bis 11.8 bis 8.46. Die Kurve der beginnenden Erstarrung sinkt bei Zusatz von Pb zu Cu zunächst bis mindestens 7 At.-% Pb nach der LE CHATELIER'schen Gleichung für die Ausscheidung einer festen Phase, nähert sich dann schnell der Horizontalen, die von 17 bis 65 At.-% Pb bei 954° verläuft, wobei sich etwas über dem Erstarrungspunkt die Fl. in zwei nebeneinander bestehende sondert, deren Zus. von der Temp., deren Menge von der Menge des Pb abhängt (die Haltezeiten nehmen mit wachsendem Gehalt an Pb ab), fällt darauf allmählich und wird schließlich nahezu senkrecht. Im einzelnen:

At.-% Pb	0	0.15	0.32	0.78	1.55	2.26	3.70	5.78	8.42	10.92
t	1080.8	1079.3	1077.1	1071.6	1062.8	1055.1	1039.2	1018.3	995.0	977.6°

At.-% Pb	13.86	17.13	19.18	bis	57.47
t	963.6	954.4	953.3	bis	950.8°

At.-% Cu	0	2.26	6.10	24.10	25.70	27.80	31.06	32.94	35.35	37.97	40.47
t	327.6	327.2	327.6	917.0	924.0	932.2	941.1	945.1	948.8	952.6	953.3°

HEYCOCK u. NEVILLE. Die Kurve hat als mittleren Zweig ein Maximum (vgl. unter b)), und zwei Minima bei 324° und 930° (Eutektika). Im einzelnen:

% Cu	0	0.14	0.31	0.61	1.5	2.9	5.8	8.4	13.3	18.7
t	326	324	330	500	675	780	840	880	915	945°

% Cu	23.5	30	38.2	43.5	50	55	60.5	75	100
t	965	970	960	950	930	950	965	1010	1050°

GAUTIER u. ROLAND-GOSSELIN. K. FRIEDRICH u. LEROUX. Aehnliches ergibt das Schmelzdiagramm von ROBERTS-AUSTEN (*Engng.* 1879, 225).

Vgl. auch K. Friedrich (*Metall.* 3, (1906) 24). Der Beginn der Ausscheidung des Eutektikums liegt bei 326° bis 329°. Die Erstarrung beginnt zwischen 15 % und 65 % Cu fast konstant bei etwa 950°; es scheidet sich Cu ab, bis die Schmelze nur noch 15 % Cu enthält; dann fällt der Erstarrungspunkt schnell auf 823° (bei 5% Cu) und schließlich noch schneller auf 326° (bei 0.25 % Cu). Aus Legierungen mit 65 % bis 100 % Cu scheidet sich zunächst Cu ab, dessen Menge unter allmählichem Sinken des Erstarrungspunktes von 1084° auf 957° zunimmt. Die Schmelzen mit etwa 65 % bis 15 % Cu zeigen deutlich [vgl. a. oben] zwei Schichten, von denen die obere reich an Cu und u. Mk. rötlich, die untere reich an Pb und u. Mk. tiefschwarz ist. K. Friedrich u. Leroux. Die Kurve der beginnenden Erstarrung fällt zunächst schnell von 1082° bei 100 % Cu bis 915° bei 62% Cu unter Ausscheidung des Cu-Eutektikums, verläuft dann horizontal bis 24 % Cu, senkt sich langsam bis 16 % Cu, darauf schnell bis 6 % Cu bei 830° und hierauf sehr steil bis 0 % Cu bei 326°. Roberts-Austen. — Aus den Legierungen läßt sich durch schwaches Erhitzen eine leichtflüssige bleireichere Legierung *aussaigern*, Percy-Rammelsberg, während bei höherer Temp. das Pb kupferreicher bleibt. Reich (*Jahrb. für den Berg- u. Hüttenmann auf 1860; J. prakt. Chem.* 78, (1859) 335). Vgl. a. Ramsay (*Syst. Inorg. Chem.*, 587) und Streng (*Berg- und hüttenm. Ztg.* 18, (1859) 14, 60, 67); dagegen Baker (*Dingl.* **142**, (1856) 281). — Die elektrische *Leitfähigkeit* 93.08 von Cu geht durch 0.1 % Pb auf 89.49 zurück. Matthiessen u. Holzmann (*Pogg.* **110**, (1860) 222).

Ist der Oxydation weit mehr unterworfen als die Komponenten für sich. Rammelsberg (*Metallurgie des Bleis*). Mit steigendem Gehalte des Pb an Cu geht eine Zunahme des Gesamtgehalts an O Hand in Hand. Lunge u. E. Schmid (*Z. anorg. Chem.* 2, (1892) 459). — W. und Salzlösungen wirken, namentlich bei Ggw. von Verbb. des N oder NH_4 oder von O stärker als auf reines Blei. Rocques (*Bull. soc. chim.* [2] **33**, 499; *J. B.* **1880**, 1264). — Erhitzt man bestimmte Zeit mit konz. H_2SO_4, so wird das Cu völlig gelöst, das Pb nicht angegriffen. Brault u. Poggiale (*J. Pharm.* **21**, (1825) 140). Beim Erhitzen der 1 % Cu enthaltenden Legierung mit H_2SO_4 von 66° Bé. zers. sie sich erst langsam, bei 250° stärker, bei 280° unter völliger Lösung des Metalls. A. Bauer u. von Mertens (*Ber.* 8, (1875) 210). — Entzieht zinkhaltigem Pb viel Zn und bildet einen Schaum, der bei der Dest. Zn abgibt Coda (*D. R.-P.* 207019 (1907)).

d) *Einzelne Legierungen.* — 1 At. Cu und 1 At. Pb gibt eine graue Legierung von rötlichem Schein mit 77.43 % Pb (ber. für CuPb 76.58); 1 At. Cu und 2 At. Pb geben eine von schwach rötlichem Schein mit 84.15 % Pb (ber. für Cu_2Pb_3 83.06). Croockewit (*Specimen chem. de conjunctionibus chim. metallorum, Dissert. Amsterdam* **1848**; *J. prakt. Chem.* **68**, (1848) 292). — Ein japanischer Spiegel aus dem 17. oder 18. Jahrhundert bestand aus aus 95.04 % Cu, 3.19 Pb, 0.58 Sn, 0.14 As, 0.04 Fe, 1.13 Ag, Spur Au, 0.04 Schwefel. Gowland (*Bull. soc. d'encourag.* **94** bzw. [4] **10**, (1895) 590). — Eine Legierung mit 83.4 % Cu dient als Hartlot für Kupfer. Domingo (*Polyt. Notizbl.* **1855**, 47). — Eine aus der Merovingerzeit stammende Schnalle enthielt 72 % Cu. Girardin (*J. Pharm.* [3] 23, 252; *J. B.* **1853**, 725). — Eine 63.31 % Cu und 35.45 % Pb enthaltende verfilzte M. metallischer Schüppchen wurde im Bleiraffinierofen ausgeschieden. Schertel (*Jahrb. Sachsen* **1900**, 59; *C.-B.* **1901**, I, 597). — *Allens Metall* für Kolbenringe, Lager u. ä. enthält etwa 55 % Cu (*Metall.* 4, (1907) 287). — *Manillageld* von der Westküste Afrikas besteht hauptsächlich aus Cu und Blei. Welch (*Chem. N.* 58, (1888) 164).

II. Kupfer, Blei und Sauerstoff. A. *Bleioxyd-Cuprooxyd.* — 1. PbO läßt sich mit Cu_2O zusammenschmelzen. — 2. Man schmilzt PbO mit Cu. Es bildet sich nebenbei Kupferblei, in das auch etwa vorhandenes Ag tritt. Auch bei stark überschüssigem Cu wird PbO nicht völlig reduziert. — 3. Man schmilzt Pb mit CuO. Bei überschüssigem Pb bildet sich zugleich eine Legierung von Pb mit wenig Cu. Karsten (*Schw.* **66**, (1832) 395).

B. *Bleicuprioxyd.* — Entsteht als dunkle geschmolzene M. bei der Kupellation von kupferhaltigem Ag mit Pb. Karsten.

C. *Cuprimetaplumbat.* $CuPbO_3$. — Man digeriert $CaPbO_3,4H_2O$ mit überschüssigem wss. $Cu(C_2H_3O_2)_2$, wäscht mit W., wobei viel Ca, aber nur eine Spur Cu in Lsg. geht, behandelt mit verd. NH_3 bei mäßiger Wärme nnd wäscht

aus. — Tiefschwarzes amorphes Pulver. Verliert beim Digerieren mit verd. NH_3 kein Cu. Essigsäure löst Cu und führt Pb völlig in PbO_2 über. HOEHNEL (*Arch. Pharm.* **234**, (1896) 399). [Analytische Daten fehlen.]

III. Kupfer, Blei und Stickstoff. *Ammoniumbleicuprinitrit.* $2NH_4NO_2$, $Pb(NO_2)_2$,$Cu(NO_2)_2$. — Man gibt eine Lsg. von $Pb(NO_3)_2$ und $Cu(NO_3)_2$ in eine Lsg. von NH_4NO_3 und $NaNO_2$, filtriert, wäscht den Nd. mit A. und trocknet an einem warmen Orte. — Fast schwarzer, blau metallglänzender kristallinischer Nd., zerrieben braun. U. Mk. Haufwerk von metallisch stahlblau glänzenden Würfeln, in sehr dünnen Splittern braun durchsichtig. Zersetzt sich nicht bei mäßigem Erwärmen. 100 T. W. lösen bei 20° 2.575 T. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 420).

	Berechnet.	PRZIBYLLA. Gefunden.	
Pb	35.51	35.26	35.52
Cu	10.89	10.71	10.83

IV. Kupfer, Blei und Schwefel. — Stark überschüssiges Cu entzieht dem Bleiglanz beim Schmelzen S nicht völlig, sondern bildet Kupferblei und eine Verb. von Cu_2S mit PbS. KARSTEN.

A. *Bleicuprosulfide.* a) PbS,$5Cu_2S$. — Natürlich als *Cuproplumbit.* Ist ein Gemenge oder eine Verb. oder isomorphe Mischung. — Amorph, graublauschwarz, halbmetallglänzend, von unebenem Bruch. D. 5.39. Härte 2.5. DUNNINGTON (*Am. Chem. J.* **14**, (1892) 620). — DE BELL (bei DUNNINGTON) fand 61.32 % Cu, 18.97 Pb, 17.77 S, 1.58 SiO_2; ANTIPOFF (*Russ. miner. Ges.* 28, (1891) 527; *Z. Kryst.* 23, (1894) 275) 69.42 % Cu, 9.58 Pb, 18.95 S, 0.42 SiO_2, 0.07 Ag, 0.71 Fe. Vgl. a. ULRICH (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 18, (1859) 245).

b) 2PbS,$9Cu_2S$. — Die Mischung von 1 T. Bleiglanz mit 3 T. Cu_2S erhält nach dem Weißglühen im Kohlentiegel ähnliche Textur wie der Bleiglanz.

c) PbS,$3Cu_2S$ *oder* 2PbS,$5Cu_2S$. — Aus Schmelzen von Cu_2S und PbS scheiden sich keine Verbb. ab. Das Erstarrungsbild setzt sich zusammen aus zwei von den Erstarrungspunkten der Endglieder ausgehenden Kurvenstücken und einer bei etwa 540° verlaufenden 51 % Cu_2S entsprechenden Graden. Die mkr. Untersuchung ergibt ähnliches. K. FRIEDRICH (*Metall.* **4**, (1907) 672).

Natürlich als *Alisonit.* — Eisengrau, tiefindigblau anlaufend. D. 6.1. Härte 2.5 bis 3. Nach FIELD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 27, (1859) 387; *J. Chem. Soc.* **14**, (1860) 160) 53.63 u. 53.28 % Cu, 28.25 u. 28.81 Pb, 17.00 u. 17.69 S.

Ein Hüttenprod. aus Argo, Col., mit O, ∞O∞ und schwachen Andeutungen von ∞O, D. 5.545, enthält nach GENTH (*Proc. Am. Phil. Soc.* **1882**; *Z. Kryst.* 9, (1884) 89) 51.33 % Cu (nach $5Cu_2S$,2PbS ber. 49.84), 31.15 (32.55) Pb, 15.23 (17.61) S, 2.16 Ag, Spur Fe. — Ein kristallisierter Bleistein von der Muldner Hütte hat ungefähr diese Zus. SCHERTEL (*Jahrb. Sachsen* **1887**, II, 10; *Dingl.* 271, (1889) 20). Andere enthalten oft viel Fe; z. B. 13.41 %. BRAND (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 264).

d) PbS,$2Cu_2S$. — Ein dunkelgraues, faserig-blättriges Mineral von D. 6.17 hat 44.52 % Cu, 35.87 Pb, 17.54 S neben 0.11 Ag, 0.79 Fe, 0.62 Sb, 0.25 SiO_2. LODIN (*Bull. soc. franç. minér.* 6, (1883) 179). Gehört zum Alisonit. [Siehe c)]. GROTH (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 635).

e) 5PbS,$9Cu_2S$. — Blumig-blättriges bleigraues Hüttenprodukt. COTTA (*Gangstudien* 2; *J. B.* **1851**, 827; mit Analyse von PLATTNER).

f) 2PbS,$3Cu_2S$. — Gleiche Teile Bleiglanz und Cu_2S liefern nach dem Weißglühen im Kohlentiegel eine schwarze strahlige dem Cu_2S ähnliche Masse. FOURNET.

g) 2PbS,Cu_2S. — Als *Cuproplumbit* [vgl. a)] bezeichnet BREITHAUPT (*Pogg.* **61**, (1844) 672) ein schwärzlichbleigraues, metallglänzendes, hexaedrisch spaltbares Mineral von D. 6.408 bis 6.428, das nach PLATTNER (*a. a. O.*) hat: 19.50 % Cu, 64.90 Pb, 15.10 S, 0.50 Ag.

B. *Basische Bleicuprisulfate.* — Die natürlichen Prodd. sind jedenfalls durch Verwitterung von kupferhaltigem Bleiglanz entstanden. BRUGNATELLI (*Rend. R. Ital. Lombardo* [2] **30**, 392; *Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 162).

a) $Pb(OH)_2$,$PbSO_4$,$Cu(OH)_2$,$CuSO_4$. — Der *Linarit* bildet tief azurblaue durchscheinende glas- oder diamantglänzende monokline prismatische Kristalle. a : b : c = 1.7161 : 1 : 0.8296; β = 102°37′. Tafelige Kristalle nach c{001}, mit a{100}, l{210}, m{110}, u{$\bar{2}$01}, x{$\bar{3}$02},

s{$\bar{1}$01}, g{$\bar{2}$11} u. a. (110) : (1$\bar{1}$0) = 118°19′; (210) : (2$\bar{1}$0) = 79°53′; (001) : (100) = *77°23′; ($\bar{1}$00) : ($\bar{2}$01) = *52°31′; (001) : ($\bar{1}$10) = 96°26′; (001) : ($\bar{1}$01) = 27°49′; (001) : ($\bar{3}$02) = 40°3½′; ($\bar{1}$00) : ($\bar{2}$11) = 59°27′; ($\bar{2}$11) : ($\bar{2}\bar{1}$1) = 60°43′. Kokscharoff (*Miner. Russl.* 4, 139; 5, 106); Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 441). D.[17] 5.06, Frenzel (*N. Jahrb. Miner.* **1875**, 675); nach älteren Angaben 5.3 bis 5.45. Härte 2.5. Optische Eigenschaften bei Brugnatelli. Vgl. ferner Hessenberg (*Miner. Notizen*, 7); Peters (*Ber. Wien. Akad.* **44**, (1862) 168); Höfer (*N. Jahrb. Miner.* **1871**, 59); Schrauf (*Ber. Wien. Akad.* [I] **64**, (1871) 172); Stelzner (*Miner. Mitt.* **1873**, 249); von Zepharovich (*Verh. geol. Reichsanst.* **1875**, 75); von Jeremejeff (*Z. Kryst.* **7**, (1883) 204); Dudgeon (*Z. Kryst.* **7**, (1883) 202); Collie (*J. Chem. Soc.* **55**, (1889) 93). — Ueber Linarit in den Schlacken einer Bleihütte vgl. Michel (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 274).

	Berechnet von Collie.	Frenzel.	Collie.
$PbSO_4$	75.6	74.42	75.3
CuO	19.8	20.22	19.6
H_2O	4.5	4.69	5.2
$PbSO_4,Cu(OH)_2$	99.9	99.33	100.1

Die Zahlen sind das Mittel aus zwei Analysen. Collie. — Andere Analysen: Brooke (*Ann. Phil.* [2] 4, (1822) 117); Thomson (*Phil. Mag.* [3] **17**, (1840) 402); von Kobell (*J. prakt. Chem.* **83**, (1861) 454).

b) $2[Pb(OH)_2,PbSO_4],Cu(OH)_2,CuSO_4$ (?). — Der *Caledonit* ist span- oder bläulichgrün, harzglänzend, durchscheinend, kristallisiert rhombisch; a : b : c = 0.9163 : 1 : 1.4032. Die nach der a-Achse prismatischen Kristalle zeigen b{010}, c{001}, eine Anzahl Brachydomen, x{201}, r{111}, t{221}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *85°0′; (001) : (011) = *54°31½; (001) : (111) = 64°17½′; (001) : (221) = 76°28′; (111) : ($\bar{1}$11) = 83°15½′; (111) : (1$\bar{1}$1) = 74°59½′. Nach c vollkommen spaltbar. D. 6.4. Härte 2.5 bis 3. — Nach Brooke (*Edinb. Phil. J.* 3, (1820) 117) $6PbSO_4$, $4PbCO_3,3CuCO_3$. Nach Flight u. Maskelyne (*J. Chem. Soc.* [2] **12**, (1874) 101) gehört CO_2 (1.4 %) dem begleitenden Weißbleierz an. (Gef. 68.42 % PbO, 10.17 CuO, 17.30 SO_3, 4.05 H_2O). Ist nach Collie hydratisierter Lanarkit, in dem ein Teil des $Pb(OH)_2$ durch wechselnde Mengen $Cu(OH)_2$ ersetzt ist, so daß sich keine einheitliche Formel aufstellen läßt. [Die gef. Werte (24.2 % PbO, 59.1 $PbSO_4$, 10.7 CuO, 1.9 CO_2, 3.5 H_2O) entsprechen ungefähr den durch obige Formel verlangten. P.]

C. *Bleicuprothiosulfat.* $Pb(CuS_2O_3)_2,3H_2O$. (?). — Aus $Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3$ und konz. Lsg. von $Pb(C_2H_3O_2)_2$ als weißer voluminöser Nd. — Ll. in W. Schnell in Cu_2S und PbS zersetzbar. Girard (*Rev. gén. Chim. pure appl.* **6**, (1903) 464; *C.-B.* **1904**, I, 253). — $K_2S_2O_3,PbS_2O_3$ gibt mit $Cu(C_2H_3O_2)_2$ einen hellgrünen Nd., der an der Luft dunkelbraun wird, und beim Erhitzen in der Retorte in H_2O, SO_2 und einen schmelzenden, dann erstarrenden Rückstand von roter Oberfläche zerfällt. Die über dem Nd. stehende Fl. enthält Pb und Cu und schwärzt sich beim Erhitzen. Rammelsberg (*Pogg.* **56**, (1842) 314).

V. Kupfer, Blei und Selen. *Bleicuproselenid.* — Beim Zusammenschmelzen von PbSe mit Cu_2Se (durch heftiges Glühen von Cu mit Se dargestellt) erhält man ein leichter als Cu_2Se schmelzbares Gemisch. Es vermag noch mehr Se aufzunehmen, ohne es beim Glühen in verschlossenen Gefäßen abzugeben. H. Rose (*Pogg.* **3**, (1825) 294).

Der *Zorgit* ist derb oder körnig. Metallglänzend, dunkel oder hell bleigrau, bisweilen rötlich oder nach Zincken (*Pogg.* **3**, (1825) 275) veilchenblau. D. 7 bis 7.5. Härte 2.5. Gibt das Funkenspektrum des Pb und Cu, sowie einen Beschlag von Selen. De Grammont (*Compt. rend.* **118**, (1894) 593). — Zeigt sehr wechselnde Zus., so daß er nach Klein (*N. Jahrb. Miner.* **1880**, I, 286) und Arzruni (*Z. Kryst.* **4**, (1880) 654) als Gemenge anzusehen ist. Deutsche Mineralien haben nach H. Rose (*Pogg.* **2**, (1824) 417; **3**, (1825) 293), Kersten (*Pogg.* **46**, (1839) 265), Hübner bei Rammelsberg (*Mineralchem.* **1860**, 1010) 4.00 bis 47.74 % Cu, 16.18 bis 68.82 Pb, 29.35 bis 36.59 Se, außerdem meist Fe, zuweilen Ag und Hg. Drei bleigraue Erze aus den peruanischen Anden haben Cu 20.6, 16.7, 6.7; Pb 30.6, 40.0, 62.1; Se 48.4, 37.3, 29.7. D. 5.5; 6.38; 7.55. Eine vierte Spezies von annähernd der Formel $(Cu_2Pb)_3Se_2$ enthält 42.8 Cu, 13.9 Pb, 42.5 Se, 0.3 Co, 0.4 Fe; D. 6.26. Pisani (*Compt. rend.* **88**, (1879) 391; *N. Jahrb. Miner.* **1880**, I, 15). Andere amerikanische Mineralien weisen 15.81 bis 27.49 % Ag bei 12.43 bis 36.30 Cu und zuweilen fast verschwindendem Pb auf. Heusler u. Klinger mit Wittkopp (*Ber.* **18**, (1885) 2556). Ein Mineral aus Argentinien hat 6.3 % Fe und 1.7 % Quecksilber. Billaudot (*J. Pharm. Chim.* [5] 5, (1882) 595). Nach Rammelsberg (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 2. Suppl. **1895**, 8) enthalten die meisten Erze Cu_2Se, nur einzelne vielleicht CuSe.

VI. Kupfer, Blei und Halogene. A. *Bleichlorid-Cuprioxyd.* a) $4PbCl_2,4CuO,5H_2O$. Bzw. nach RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 2. Suppl., *Leipzig* **1895**, 82) vielleicht *Basisches Bleicuprichlorid.* $Pb(OH)_2,PbCl_2,Cu(OH)_2,CuCl_2,H_2O$. — Aus $Pb(OH)_2$ und wss. $CuCl_2$. FRIEDEL (*Bull. soc. franç. minér.* **29**, (1906) 14).

Der *Cumengeït* bildet dunkelindigoblaue, ganz schwach polychroitische, quadratische Oktaeder mit (110) und (001), vollkommen spaltbar nach dem Oktaeder, c : a = 1.625. $D.^{18.7}$ 4.67. Optisch negativ. (Gef. 54.47 % Pb, 19.03 Cl, 20.27 Cu, 5.90 H_2O, 0.19 Rückstand.) FRIEDEL. Gibt nach dem Befeuchten mit HCl im Funkenspektrum die Linien des Pb und Cu, schwach die des Ag. DE GRAMMONT (*Compt. rend.* **118**, (1894) 748).

Identisch damit ist wohl *Percylit.* Er kristallisiert in himmelblauen kleinen Würfeln. Härte 2.5. PERCY (*Phil. Mag.* [3] **36**, (1850) 131) fand Pb : Cl : Cu = 2.66 : 0.84 : 0.77, außerdem H_2O und O (wahrscheinlich).

b) $5PbCl_2,4CuO,6H_2O$. — Der *Pseudoboleït* bildet tief indigoblaue Würfel, stets mit Boleït (daher der Gehalt an Ag bei der Analyse), häufig auch mit Cumengeït verwachsen. $D.^{17}$ 4.996. (Gef. 53.5 % Pb, 16.5 Cu, 20.2 Cl, 1.6 AgCl, 4.67 H_2O, 0.8 Rückstand). FRIEDEL.

Boleït ist $9PbCl_2,8CuO,3AgCl,9H_2O$. Siehe unter „Silber" (Nachträge).

B. *Basisches Bleisulfat-Cuprichlorid.* $PbO,PbSO_4,Cu(OH)_2,3(CuCl_2,H_2O)$. — Der *Arzrunit* bildet lebhaft blaugrüne kleine rhombische Kristalle [Einzelheiten a. a. O.], meist als Ueberzug. Gef. 8.88 % SiO_2; 13.06 SO_3; 9.46 Cl; 33.38 PbO; 14.54 CuO; 1.81 Fe_2O_3; 1.87 CaO; 4.08 ZnO; 11.01 H_2O; Summe 98.09. ARZRUNI, THADÉEFF u. DANNENBERG (*Z. Kryst.* **31**, (1899) 229).

VII. Kupfer, Blei und Kohlenstoff. — Ueber *Caledonit* vgl. IV, B, b) (S. 1323).

A. *Bleicuprotartrat.* $Pb_3(Cu_4H_9C_{12}O_{19})_2,24H_2O$ (?). — Man fällt Kaliumcuprotartrat mit $Pb(NO_3)_2$-Lsg., wäscht und trocknet über H_2SO_4 in der Luftleere. Es ist zweifelhaft, ob ein bestimmtes Hydrat vorliegt. Das Salz war etwas, jedenfalls durch $Pb(NO_3)_2$, verunreinigt. MASSON u. STEELE (*J. Chem. Soc.* **75**, (1899) 732). [Analytische Daten fehlen a. a. O.]

B. *Bleicuprocyanid.* — KCN,CuCN gibt mit Bleisalzen einen weißgrünen (weißen, RAMMELSBERG) Nd., der in Säuren unter Abspaltung von HCN löslich ist. ITTNER. — 3KCN,CuCN fällt weiße käsige Flocken. GMELIN.

VIII. Kalium, Blei und Kupfer. *Kaliumbleicuprinitrit.* $K_2PbCu(NO_2)_6$. — 1. Man setzt eine Verb. des Cu zu konz. Lsg. von KNO_2, übersättigt mit Essigsäure und fügt $Pb(C_2H_3O_2)_2$ zu. BEHRENS (*Ann. Ecole polyt. de Delft* **1891**; *Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 150). — 2. Man setzt in Ggw. von Essigsäure zu genügend überschüssiger Lsg. von KNO_2 das Gemisch von wss. $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(C_2H_3O_2)_2$, wäscht mit A. und trocknet an der Luft. VAN LESSEN (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* **10**, (1891) 13). — Nd., u. Mk. grünlichschwarze glänzende würfelförmige Kristalle von braunem Strich, VAN LESSEN; u. Mk. scharfkantige schwarze Würfel; scheint in dünnen Blättchen orange oder braun durch. BEHRENS. $D.^{15}$ 3.345. Aendert sich bis 120° nicht. L. in W. VAN LESSEN. 100 T. W. lösen bei 20° 3.056 T. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 429). Durch h. W. zersetzt. BEHRENS. Die gelblichgüne Lsg. gibt beim Verdampfen an der Luft gelblichbraune dünne sechseckige Kristalle, die bei Zusatz eines Tropfens konz. Lsg. von KNO_2 und von etwas Essigsäure in oben genannte übergehen. Sie wird bei 70° umgewandelt. VAN LESSEN. Löst sich teilweise in angesäuerter Lsg. von KNO_2. BEHRENS.

		VAN LESSEN.			
					Mittel.
K	12.53	12.05			12.05
Pb	33.15	33.22			33.22
Cu	10.14	10.15	10.12		10.14
NO_2	44.22			44.21	44.21
$K_2PbCu(NO_2)_6$	100.04				99.62

IX. Silicium, Blei und Kupfer. — $Al_2O_3,5(Pb,Cu)O,15(SiO_2,B_2O_3)$. — Die 17.5 % PbO und 8.1 % CuO werden beim Erhitzen in H völlig reduziert. SIMMONDS (*J. Chem. Soc.* **83**, (1903) 1452).

X. Chrom, Blei und Kupfer. A. *Bleicuprichromat.* $2PbO,CuO,2CrO_3$. — Der *Vauquelinit* bildet kleine meist undeutliche grüne bis braune, bisweilen fast schwarze diamant- bis harzglänzende monokline prismatische Kristalle. a : b : c = 0.7498 : 1 : 1.3908. $\beta = 110^0 57'$. a{100}, c{001}, m{110}, e{102}, n{$\bar{1}$02}, d{011}, h{$\bar{1}$01}. (110) : (1$\bar{1}$0) = *70°0'; (001) : ($\bar{1}$01) = *79°0'; (001) : (011) = 52°24'; (100) : (001) = 69°3'. Zwillinge nach e. Meist in Form körniger bis warziger Aggregate. KOKSCHAROFF (*Miner. Russl.* 8, (1878) 345). D. 5.5 bis 5.78. Härte 2.5 bis 3. Enthält 10.8 % CuO, 60.87 PbO, 28.33 CrO_3. BERZELIUS (*Afhandlingar* 6, 100; *Schw.* **30**, (1820) 398).

B. *Bleichromat-Cupriphosphat.* — *Phosphorchromit*, der als unreiner Vauquelinit von JOHN (*Jahrb. Min.* **1845**, 67) beschrieben wurde, ist nach R. HERMANN (*Bull. soc. imp. des naturalistes de Moscou* 42, 244; *J. prakt. Chem.* [2] **1**, 449; *J. B.* **1870**, 1320) diese wasserhaltige Verb. mit 7.36 % CuO, 68.33 PbO, 9.94 P_2O_5, 10.13 CrO_3, 2.80 FeO, 1.16 H_2O und bildet schwärzlichgrüne Knollen mit D. 5.8, Härte 3.

C. *Bleiphosphat-Bleicuprichromat.* $Pb_3(PO_4)_2,(Pb,Cu)CrO_4$. — Diese Formel hat ein orangerotes Mineral von Berjósowsk (Ural). (Gef. 70.60 % PbO, 4.57 CuO, 9.78 P_2O_5, 15.80 CrO_3). PISANI (*Z. Kryst.* **5**, (1881) 596).

D. *Bleicupriphosphatchromat.* $(Pb,Cu)_3P_2O_8,2(Pb,Cu)CrO_4$. — Der *Laxmannit* bildet kleine dunkelgrüne Kristalle, D. 5.77. NORDENSKIÖLD (*Pogg.* **137**, (1869) 299). Er hat nach DES CLOIZEAUX u. KOKSCHAROFF dieselbe Kristallform wie Vauquelinit (A.) und nach PISANI 65.50 % PbO, 3.65 CuO, 4.27 P_2O_5, 8.21 CrO_3, so daß das Verhältnis R : P : Cr annähernd 2.5 : 1 : 1 ist. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., Ergänzungsheft, *Leipzig* **1886**, 148). Nach NORDENSKIÖLD ergeben 68.33 % PbO, 7.36 CuO, 2.80 FeO, 9.44 P_2O_5, 10.13 CrO_3 (Summe 99.72) 3 : 1 : 0.7; nach R. HERMANN 61.90 % PbO, 11.78 CuO, 1.08 FeO, 8.41 P_2O_5, 16.19 CrO_3 (Summe 99.36) 3.7 : 1 : 1.3. RAMMELSBERG.

XI. Vanadin, Blei und Kupfer. *Bleicuprivanadat.* $(Pb,Cu)V_2O_9,H_2O$ (?). — Ein braunes Mineral aus Chile enthält 60.56 % PbO, 17.88 CuO, 15.21 V_2O_5; außerdem 0.37 $PbCl_2$, 0.72 P_2O_5, 5.26 As_2O_5. DOMEYKO (*Ann. Min.* [4] **14**, (1848) 145).

Ein Erz von Bena de Padru bei Ozieri (Sassari) mit 26.04 % V_2O_5, 52.08 PbO, 10.6 CuO, 11.91 Fe_2O_3 + Mn_2O_3 + ZnO, Spuren P_2O_5 und Cl ist eine Varietät oder ein isomorphes Gemisch von Varietäten des Descloizit. LOVISATO (*Atti dei Linc.* [5] **13**, II, 43; *C.-B.* **1904**, II, 843). — In einem wesentlich aus Bleicuprivanadat bestehenden Mineral finden sich eine Reihe seltener Erden. B. W. GERLAND (*Chem. N.* 38, (1878) 136).

XII. Mangan, Blei und Kupfer. — Eine feinkörnige Legierung mit 9.1 % Al, 17.9 Mn, 5.39 Pb, 68.1 Cu hat den kritischen Punkt der Magnetisierbarkeit (vgl. Cu, Mn, Al, S. 1219) bei 75°. TAKE (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 864).

XIII. Arsen, Blei und Kupfer. A. *Legierung.* — Eine Legierung aus 1 % bis 5 % Cu, 85 % Pb und 10 % As dient als Antifriktionsmetall; man schmilzt unter erhöhtem Druck. C. J. REED (*Am. P.* 874 866; *Electrochem. Ind.* 6, (1908) 80).

B. *Bleicupriarsenat.* $PbO,3CuO,As_2O_5,2H_2O$. — Der *Bayldonit* bildet gras- bis schwarzgrüne kleine warzige Konkretionen. D. 5.55. Härte 4.5. Stark harzglänzend; halbdurchscheinend. Enthält 30.88 % CuO, 30.13 PbO, 31.76 As_2O_5, 4.58 H_2O, 2.65 Fe_2O_3,CaO und Verlust. CHURCH (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, (1865) 265).

C. *Bleicuprosulfarsenit.* $3(Pb,Cu_2)S,As_2S_3$ (?). — Der *Seligmannit* soll die dem Bournonit entsprechende As-Verb. sein. Bleigrau, undurchsichtig, Strich schokoladefarbig. Härte 3. BAUMHAUER (*Ber. Berl. Akad.* **26**, (1901) 112; 28, (1902) 611); SOLLY (*Nature* **67**, (1902) 142; *C.-B. Miner.* **1903**, 25). [Analysen liegen nicht vor. P.]

XIV. Antimon, Blei und Kupfer. A. *Legierungen.* — Pb hat keinen anderen Einfluß, als daß es das Antimonkupfer (s. dieses) verdünnt. Cu_2Sb schmilzt in Mengen von 5 % bis 15 % mit 95 % bis 85 % Pb zusammen; Mengen von 25 % bis 65 % Cu_2Sb und 75 % bis 35 % Pb trennen sich beim Abkühlen in zwei Schichten; von da ab sind die Legierungen wieder homogen. Die violette Farbe des Cu_2Sb wird gerade sichtbar in der Legierung mit 80 % Pb. Diese kann gehämmert, gewalzt und mit dem Messer geschnitten, gegossen aber leicht mit der Hand zerbrochen werden. Die Legierungen mit weniger Pb sind alle hochkristallinisch und spröde. Die Lsg. in Pb wird an Cu_2Sb gesättigt jedenfalls bei 60 T. Cu_2Sb und 40 T. Pb. Diese Schmelze trennt sich beim Abkühlen in einer zylindrischen Form in eine äußere kristallinische purpurne Schicht mit überwiegendem Gehalt an Cu_2Sb und in eine innere graue von körnigem Bruche mit überwiegendem Gehalt an Pb. Schmilzt man die Legierungen mit 80 % bis 35 % Pb zusammen und läßt langsam abkühlen, so erhält man drei Schichten von verschiedener D.:

oben fast reines Cu_4Sb (s. S. 1247), in der Mitte eine blaugraue M. von kristallinischem Bruch, ein Gemenge von Pb mit überwiegendem Cu_4Sb, und unten eine bleiähnliche M. mit etwa 12 % Cu und Sb. Läßt man das Verhältnis Cu : Pb konstant, so erhält man von 2.5 % Cu, 2.5 % Pb, 95 % Sb ab mit fallendem Gehalt an Sb homogene Legierungen bis 25 % Sb; dann wird ein großer Teil des Pb abgeschieden und hinterbleiben Legierungen, die reich an Cu und Sb sind. Der Bruch wird bei diesem Wendepunkt muschlig. Die Farbe der Legierungen geht von Weiß in Grau über; alle sind mehr oder weniger kristallinisch. Läßt man Sb und Pb in gleichem Verhältnis, aber Cu abnehmen, so erhält man nur bei 50 % Cu, 25 % Pb, 25 % Sb eine Saigerung, und zwar in Cu_4Sb und verunreinigtes Pb. In der ersten Serie sinkt der elektrische Widerstand regelmäßig mit wachsendem Zusatz von Pb zu Cu_2Sb, in der zweiten steigt er vom Sb bis zur Legierung mit 35 % Sb (nahezu Cu_2Sb) und fällt dann wieder etwas, in der dritten ist die Kurve mit der für Antimonkupfer geltenden nahezu identisch. E. J. Ball (*J. Chem. Soc.* **53**, (1888) 167). — *Mirametall* hat 74.76 % Cu, 16.35 Pb, 6.79 Sb; außerdem 0.62 Zn, 0.91 Sn, 0.34 Fe, 0.24 Co und Ni. Hampe (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 893). *Letternmetall* mit 22.23 % Cu, 50 Pb, 27.77 Sb; Fe in Spuren. Lassaigne (*J. Chim. méd.* **18**, (1844) 73). *Lagermetall* mit 8 % Cu, 80 Pb, 12 Sb. (*Deutsche Gewerbeztg.* **1861**, 38).

B. *Bleicuprosulfantimonit.* $3(Pb,Cu_2)S,Sb_2S_3$. — Natürlich als *Bournonit.* — Läßt man H_2S unter gelinder Erwärmung auf die Chloride oder Oxyde von Pb, Cu und Sb wirken, so entsteht eine stahlgraue, ins Bleigraue übergehende homogene kristallinische Masse, die an der Oberfläche kleine glänzende Tafeln zeigt. D. 5.719. Härte 2 bis 3. Bei Rotglut sublimiert Sb. Beim Vers., $PbCl_2$, $CuCl_2$ und Sb_2O_3 mit wss. H_2S im geschlossenen Rohr zu behandeln, erfolgte Explosion. Gef. Pb : Cu = 1 : 1. Doelter (*Z. Kryst.* **11**, (1886) 38).

Bournonit bildet stahlgraue bis eisenschwarze metallglänzende undurchsichtige rhombisch-bipyramidale Kristalle. a : b : c = 0.9380 : 1 : 0.8969. Miller. Meist tafelige oder kurzprismatische Kristalle nach c{001}, rechtwinklig begrenzt, z. T. sehr flächenreich. a{100}, b{010}, o{101}, n{011}, u{112}, y{111}, m{110}. (100) : (110) = *43°10′; (001) : (101) 43°43′; (001) : (011) = 41°53′; (001) : (112) = 33°15′; (001) : (111) = 52°40′; (111) : ($\bar{1}$11) = = 47°8; (111) : ($\bar{1}$11) = 44°3′. Sehr häufig Zwillinge und Viellinge nach m, die oft infolge von Durchkreuzungen dem Kristall einen zahnradartigen Querschnitt geben, daher die Bezeichnung *Rädelerz.* Unvollkommen spaltbar nach b; weniger noch nach a und c. Zirkel (*Ber. Wien. Akad* **45**, (1862) 431). Auch feinkörnig bis dicht, zuweilen faserig und blättrig. Lovisato (*Atti dei Linc.* [5] **11**, II, 357; *C.-B.* **1903**, I, 416). D. 5.7 bis 5.9. Härte 2.5 bis 3. Spez. Wärme 0.0730. Sella (*Z. Kryst.* 22, (1894) 180). Wärme-Kurve bei Peck (*Z. Kryst.* **27**, (1897) 320). Leitet nicht gut, zeigt aber im Funkenspektrum die Bestandteile, Sb schwach. Beim Einschalten eines Kondensators in den Induktionsstrom tritt die Liniengruppe α und besonders β des S deutlich hervor, während δ verdeckt wird. De Gramont (*Compt. rend.* **118**, (1894) 748; **119**, (1894) 70; *Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 316). Löslichkeit in W. bei Doelter (*Miner. Mitt.* [2] **11**, (1890) 323). Schmelzendes NH_4NO_3 löst gelblichgrün, der Rückstand bei Lsg. in W. gibt durch $KHSO_4$ sämtliches Sb als SbH_3. Burghardt (*Miner. Soc. London* **9**, (1891) 233). Vgl. a. Groth (*Chem. Kryst.* II, **1908**, 768).

		Guillemain. 1.	2.
Pb	42.38	41.42	42.36
Cu	12.98	12.99	13.29
Sb	24.98	25.38	24.30
S	19.66	19.93	19.91
$Pb_2Cu_2Sb_2S_6$	100.00	99.72	99.86

Mittel aus je zwei Analysen eines Minerals von Liskeard (1) und von Wolfsberg (2). Guillemain (*Dissert., Breslau* **1898**; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, II, 193). — Mit 40.73 % Pb, 12.22 Cu, 20.70 Sb, 19.14 S usw., Lovisato; mit 40.21 % Pb, 15.12 Cu, 18.99 Sb, 2.81 As, 20.04 S usw., Schaller (*U. St. Geol. Survey, Bull.* 262, 121; *C.-B.* **1907**, II, 729). — Aeltere Analysen bei Klaproth (*Beitr.* **4**, (1807) 86), H. Rose (*Pogg.* **15**, (1829) 573), Sinding (*Rammelsberg's Handwörterb.*, 123), Rammelsberg (*Pogg.* **77**, (1849) 253), Kuhlemann (*Z. ges. Naturw.* 8, (1854) 500), Field (*J. Chem. Soc.* **14**, (1862) 158), Dufrénoy (*Ann. Min.* [3] **10**, (1836) 371), Wait bei Mallet (*Chem. N.* 28, (1873) 271), Websky bei Traube (*Miner. Schles.* **1888**, 39), Pisani bei Termier (*Bull. soc. franç. minér.* **20**, (1897) 102),

GUILLEMAIN. HIDEGH (*Miner. Mitth.* [2] 6, 82; *J. B.* **1884**, 1911) fand 12.82 (14.75)% Cu, 42.07 (40.98) Pb, 23.80 (22.42) Sb, 19.78 (19.37) Schwefel; BABANEK nach Analysen MANN's (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **27**, 411; *J. B.* **1884**, 1911) 12.69% Cu, 41.80 Pb, 25.00 Sb, 20.51 Schwefel. Vgl. a. DOMEYKO (*Miner.* **1879**, 235); DANA (*Syst.*, 5. Aufl., 97); HINTZE (*Handb.* **1**, (1904) 1135). — Der von SCHRÖTTER (*Z. Phys. Math.* 8, 284) als besonderes Mineral beschriebene *Wölchit* wurde von RAMMELSBERG | (*Handb. Mineralchem.*, *Leipzig* **1860**, 80) als ein unreiner Bournonit erkannt.

Der Zinkblende ähnliche Tetraeder eines Bleikupfersulfantimonits wurden als Hüttenprodukt gefunden. COTTA (*Gangstudien, Freiberg* **1851**, 2).

Der *Jamesonit* ($2PbS,Sb_2S_3$) ist öfter kupferhaltig. Vgl. z. B. STELZNER (*Miner. Mitth.* **1873**, 240; *J. B.* **1874**, 1240).

C. *Arsen, Antimon, Blei und Kupfer.* a) *Legierung.* — Die japanische *Shiro-mé* genannte Pseudospeise, die bei der Entsilberung des Cu durch Ag erhalten wird, besteht aus 72.70% Cu, 8.53 Pb, 11.37 As, 4.27 Sb, 0.93 Sn, 0.3 Fe, 1.33 Ag, Spur Au, 0.33 Schwefel. GOWLAND (*Bull. soc. d'encourag.* **94**, (1895) 592).

b) *Bleicuprosulfarsenitantimonit.* — Im *Bournonit* kann ein Teil des Sb durch As vertreten sein. Vgl. oben und SIPÖCZ (*Miner. Mitth.* [2] 7, 283, 292; *Z. Kryst.* **11**, 216, 218; *J. B.* **1886**, 2234).

XV. Wismut, Blei und Kupfer. *Bleicuprosulfbismutit.* a) $2PbS,Cu_2S,Bi_2S_3$. — Der *Patrinit* (*Aikinit*) oder das *Nadelerz* bildet schwärzliche bleigraue, blaß kupferrot angelaufene, metallglänzende, undurchsichtige rhombische Kristalle. a : b : c = 0.9719 : 1 : ? Undeutliche, nadelförmige, längsgestreifte Kristalle. (110) : (1$\bar{1}$0) = 88°22'. MIERS. Auch derb. D. 6.1 bis 6.8, Härte 2 bis 2.5. Gibt ein gutes Funkenspektrum. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 265).

		GUILLEMAIN.
Bi	36.31	36.23
Pb	35.96	35.58
Cu	11.01	10.96
S	16.72	16.58
$Bi_2Pb_2Cu_2S_6$	100.00	99.35

Mittel aus zwei Analysen eines Minerals von Beresowsk. GUILLEMAIN. — Weitere *Analysen* bei JOHN (*Gehl.* 5, (1808) 227); FRICK (*Pogg.* **31**, (1834) 529); CHAPMAN (*Phil. Mag.* [3] **31**, (1847) 541); HERMANN (*J. prakt. Chem.* **75**, (1858) 452). Enthält bisweilen Spuren von Ni und Au.

b) $8PbS,2Cu_2S,15Bi_2S_3$. — Der *Chiviatit* bildet graublaue metallglänzende derbe Massen. D. 6.92. Enthält 16.73% Pb, 2.42 Cu, 60.95 Bi, 18 S, 1.02 Fe, 0.59 Unlösliches, Ag in Spuren. RAMMELSBERG (*Pogg.* 88, (1853) 320). — Hierhin gehört vielleicht ein graues Erz aus Rézbánya mit 17.45% Pb, 1.71 Cu, 1.89 Ag, 62.72 Bi, 17.11 S; D. 6.09 bis 6.38. FRENZEL (*Miner. Mitth.* [2] 5, (1883) 175).

XVI. Zink, Blei und Kupfer. A. *Legierungen.* — Zusatz von Pb zu Messing mit 60% und 70% Cu setzt allmählich die Bruchfestigkeit und Elastizitätsgrenze herab, vermindert beträchtlich die Dehnbarkeit, macht spröde, während die Härte nicht wesentlich beeinflußt wird. Die Schädigungen treten namentlich bei einem Gehalt von über 3% Pb auf. Bleihaltiges Messing läßt sich leichter auf der Drehbank bearbeiten als gewöhnliches, weil durch das sich nicht legierende Pb die großen Körner im schmiedbaren Messing unterteilt werden. Setzt man zu Messing mit 60% Cu bis 5% Pb, so wird die Farbe der bearbeiteten Legierungen etwas goldgelber, während der Bruch schmutzig grau ist. Setzt man über 5% Pb zu, so saigert es teilweise aus. Die Saigerung läßt sich von 7% Pb ab nicht mehr vermeiden. In Messing mit 70% Cu bildet das Pb von 1.5% ab Kugeln in der Masse. GUILLET (*Rev. Mét.* **2**, (1905) 101). — Schmilzt man 70% Cu enthaltendes Messing mit dem vierfachen Gewicht Pb unter KCN und läßt langsam erkalten, so erhält man (im Innern der M. am größten und reichlichsten) Kristalle, die mit denen im Gelbmessing mit 2% Pb übereinstimmen. Die Legierung hat außer den gegenüber den Messingkristallen auf ein Drittel verkleinerten Kristallen eine fast weiße Zwischensubstanz von der Härte 2.5 und einzelne graue Tüpfel mit einer Härte unter 2. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig* **1894**, 102). — Altes Armband von D_{18} 7.57 bis 8.30 mit 96.91% Cu, 2 Pb, 1.74 Zn. SKINDER (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 209; *C.-B.* **1909**,

I, 702). „Weißer“ Sous aus dem Jahre 1798 mit 72.35 % Cu, 13.93 Pb, 12.70 Zn, 0.85 Fe. HARTLEY (*Chem. N.* **73**, (1896) 229). Lötmetall für Bronzen mit 69.62 % Cu, 3.94 Pb, 25.02 Zn, 0.57 Sn, 0.85 Fe. ARCHE u. HASSACK (*Dingl.* 253, (1884) 514). — Eine Legierung aus 52.73 % Cu, 4.72 Pb, 41.18 Zn wird bald vom Seewasser zerfressen. PERCY (*Chem. Gaz.* **1850**, 1; *J. B.* **1850**, 637). — *Bidrai-Ware* aus Indien mit 3.920 (3.278) Cu, 94.565 (93.516) Zn, 1.401 (2.171) Pb, neben 0 (0.690) Au, 0.128 (0.345) Fe. FLIGHT (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 134). — Japanische Bronzen bei REIN (*Japan, Leipzig* 1886, 2, 525). Vgl. a. Cu und Zn (S. 1284).

B. *Zinkbleicuprivanadit.* — Der *Cuprodescloizit* findet sich in undeutlichen kristallinischen Nieren; D. 5.856, RAMMELSBERG (*Ber. Berl. Akad.* **1883**, 1215); D. 6.20, PENFIELD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 26, (1883) 311); D. 6.203, GENTH (*Contr. Lab. Penns.* **1885**; *Rammelsberg's Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., 2. Suppl., *Leipzig* **1895**, 162); D. 6.06. PISANI (*Bull. soc. franç. minér.* **12**, (1889) 38). Kastanienbraun, fasrig, mit orangegelbem Strich, D. 6.176. HEADDEN (*Proc. Color. Sci. Soc.* **7**, 141; *C.-B.* **1905**, II, 1118). Mit 11.40 % bis 12.70 % ZnO, 52.95 bis 54.93 PbO, 6.58 bis 8.80 CuO, 17.40 bis 22.47 V_2O_5, 0.28 bis 4.78 As_2O_5 (3.84 As_2O_3, HEADDEN), 2.52 bis 3.20 H_2O. Zn : Pb : Cu = 1.2 bis 2 : 1.6 bis 3 : 1. — Zitronengelbe traubige körnige Krusten, D.[19] 5.88, Härte 3.5, hatten 4.19 % ZnO, 57.00 PbO, 11.21 CuO, 19.79 V_2O_5, 2.50 H_2O, 1.10 As_2O_5, neben anderen Beimengungen. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **37**, 434; *J. B.* **1889**, 543).

C. *Antimon, Zink, Blei und Kupfer.* — Eine Legierung aus 15 T. Cu, 1.82 T. Pb, 2.34 T. Zn und 1 T. Sb ist beständig gegen H_2SO_4. DEBIÉ bei BEULING (*Eisenztg.* **1888**, Nr. 8; *Dingl.* **270**, (1888) 172).

XVII. Zinn, Blei und Kupfer. A. *Bleihaltige Bronzen.* — 1. Bei Hellrotglut läßt sich 10 %ige Bronze leicht mit dem doppelten Gewicht an Pb zusammenschmelzen. Die gelöste Bronze scheidet sich während des Erkaltens schnell ab, zum größeren Teil flüssig, zum kleineren in Gestalt unvollkommener Kristallgruppen, wahrscheinlich unterhalb des Schmp. der Bronze. Nur wenig Bronze bleibt im Pb gelöst; ebenso nimmt die Bronze nur wenig Pb auf. Pb vermag der Bronze nicht erhebliche Mengen von Sn zu entziehen. 2 % Pb lassen sich in 10 %ig. Bronze gleichmäßig verteilen. BEHRENS (*a. a. O.*, 92). Um Aussaigerung zu vermeiden, nimmt man auf 100 T. Cu über 20 T. Pb und weniger als 9 T. Sn. CLAMER u. HENDRICKSON (*Am. P.* 12880 (1908)). — 2. Schmilzt man eine Legierung aus Cu, Sn und Zn mit PbO zusammen (wobei CaO mit SiO_2 oder K_2CO_3 als Flußmittel dient), so geht ZnO in die Schlacke. AJAX METAL Co. (*D. R.-P.* 150446 (1902)). — Zusatz von Pb zu Bronze macht das Gefüge verwickelter durch Auftreten eines dritten Gemengteils. Ein Zusatz von 2 % Pb zu 10 %ig. Bronze (vgl. diese, S. 1303) vermehrt die Zwischensubstanz, macht sie fast weiß und etwas weniger hart (3.2 statt 3.4); macht die Kristalle kleiner und abgerundeter. Zusatz von 4 % Pb veranlaßt zahlreiche Flecke von geringer Härte (1.5). BEHRENS. D. bei 88.34 % Cu, 9.95 Sn, 0.26 Pb (verunreinigt) 8.61, PHILLIPS; bei 69.65 % Cu, 5.98 Sn, 24.37 Pb 9.21. SOUCHAY. Der Zusatz von Pb zur Bronze setzt den Schmp. herab, erhöht die Flüssigkeit und befördert die Patinabildung, vermindert aber die Zähigkeit. Eine Legierung aus 88 % Cu, 7 Sn, 5 Pb hat die Bruchfestigkeit 21 kg/mm, bei Ggw. von 2 % Zn 23 kg. GOWLAND (*Bull. soc. d'encourag.* **94**, (1895) 592). Eine Legierung aus 77 % Cu, 15 Pb, 8 Sn hat Zugwiderstand 1600 kg/ccm, Dehnung 11 % und 86.5 % der Abnutzung von Phosphorbronze. Ersetzt man noch mehr Sn durch Pb, so legiert es sich nicht mehr völlig, und der Guß wird schwierig. DUDLEY (*J. Franklin Inst.* **133**, 82; *Monit. scient.* [4] 6, (1892) I, 585). Eine Legierung aus 73.96 % Cu, 24.17 Pb, 2.37 Sn ist silberfarbig, eine aus 85.16 % Cu, 13.52 Pb, 1.11 Sn dunkler. HENRICH u. ROTERS (*Z. angew. Chem.* 20, (1907) 1322). — Bronzen mit 3 % bis 4 % Pb werden durch sd. W. und durch Wasserdampf merklich, namentlich an den bleireicheren u. Mk. sichtbaren grauen Flecken, angegriffen. Am stärksten wirkt wss. NH_3 ein. BAILEY (*J. Soc. Chem. Ind.* **21**, (1902) 531).

Aus diesen Legierungen bestehen viele *antike Bronzen.* Der Gehalt an Pb bleibt häufig unter 5 %, steigt aber auch bis 44 %. Vgl. ERDMANN (*J. prakt. Chem.* **40**, 374; *J. B.* **1847/48**, 1034); DONOVAN (*Chem. Gaz.* **1850**, 176; *J. B.* **1850**, 638); SALVÉTAT (*Ann. Chim. Phys.* [3] **30**, 361; *J. B.* **1850**, 638); PHILLIPS (*J. Chem. Soc.* **4**, 252; *J. B.* **1851**,

684); GIRARDIN (*J. Pharm.* [3] **23**, 252; *J. B.* **1853**, 725); SOUCHAY (*J. prakt. Chem.* **82**, 275; *J. B.* **1861**, 894); REICHARDT (*Arch. Pharm.* [2] **101**, 142; *J. B.* **1860**, 686); COMMAILLE (*J. Pharm.* [3] **44**, 5; *J. B.* **1863**, 726); FLIGHT (*Ber.* **7**, (1874) 1461; *J. B.* **1875**, 1036; *J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 134); ARCHE u. HASSACK (*Dingl.* **253**, 514; *J. B.* **1884**, 1714); PRIWOZNIK (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **38**; *J. B.* **1890**, 2619); HENRICH u. ROTERS (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 322); MAYNARD (*Eng. Min. J.* **86**, (1908) 386); SKINDER (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 209; *C.-B.* **1909**, I, 702). — Besonders über die alte japanische Bronze *Karakane* vgl. PUMPELLY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **42**, 43; *J. B.* **1866**, 843); MORIN (*Compt. rend.* **78**, 811; *Ann. Chim. Phys.* [5] **3**, 141; *J. B.* **1874**, 1076); MARQUARD (*Dingl.* **254**, 138; *J. B.* **1884**, 1715); GOWLAND (*Bull. soc. d'encourag.* **94**, (1895) 590). — Auf Bronzegegenständen aus Pompeji fand sich kristallisiertes $PbCO_3$. DE LUCCA (*Compt. rend.* **84**, (1877) 271). — Ein kleiner Gehalt an P oder As macht die Legierungen als *Lagermetall* geeignet; z. B. *Ajaxmetall* mit 0.37 % P, Phosphorbronze mit 0.94 % P. Lagermetalle, wie *Deltametall* (2.37 % Sn, 5.10 Pb, 92.39 Cu) u. a. können auch frei von P sein. DUDLEY. — Mit 65 % bis 92 % Cu, 5 % bis 30 % Pb, 2.4 % bis 11.5 % Sn. PATTESON (*Electrochem. Ind.* **7**, (1909) 21).

B. *Basisches Bleicuprikarbonat mit Zinnsäure.* — Die *Patina* hinterindischer Bronzen enthielt 85.83 (bzw. 95.11; 56.08) % der Verb. $2Cu(OH)_2,CuCO_3$; 13.01 (bzw. 4.49; 24.62) $Pb(OH)_2,2PbCO_3$ und 1.16 (0.40; 19.30) H_2SnO_3. ARCHE u. HASSACK.

C. *Alkalicalciumzinnbleicuprisilikat.* — Eine blaue Smarkander Emaille hatte 53.33 SiO_2, 3.51 CuO, 17.90 PbO, 6.86 SnO_2, 3.00 CaO, 7.21 Na_2O, 3.51 K_2O neben Verunreinigungen aus dem Thon. BOECK (*J. prakt. Chem.* [2] **40**, (1889) 158).

D. *Antimon, Zinn, Blei und Kupfer.* a) *Allein.* — *Antifriktionsmetall* mit 20 T. Cu, 4 Sn, 0.5 Sb, 0.25 Pb. (*Dingl.* **113**, 463; *J. B.* **1849**, 639). — Eine Legierung aus 15 T. Cu, 2.34 Sn, 1.82 Pb, 1 Sb ist säurefest. REITZ (*D. R.-P.* 33104; *Chem. Ind.* **8**, (1885) 350). — Erhitzt man eine Legierung mit 15 % bis 40 % Cu, 5 bis 45 Pb, 30 bis 70 Sn und 10 bis 25 Sb erst ziemlich niedrig, dann sehr hoch unter Ueberleiten von Luft über die Schmelze, so erhält man Oxyde, von denen man die des Cu und Pb in h. 50 %ig. Essigsäure lösen kann. W. RICHTER (*D. R.-P.* 195792 (1905)). Die völlige Oxydation ist schwer; neben Cu_2O entsteht leicht CuO. MENNICKE (*Elektrochem. Z.* **15**, (1908) 150). — Eine kristallinische, zufällig in einem Ofen entstandene Legierung mit 11.32 % Cu, 66.89 Pb, 10.22 Sn, 3.70 Sb, außerdem 0.75 Fe, 2.09 Si, 0.53 S und 4.50 beim Behandeln mit HNO_3 unl. Kristalle, war sehr widerstandfähig gegen Oxydation. FRENCH (*J. Soc. Chem. Ind.* **8**, (1889) 36). — Eine als *Lagermetall* verwendete Legierung mit 7 % Cu, 6.25 Pb, 84 Sn, 2.15 Sb schmilzt bei 225° und erstarrt bei 221°. S. KERN (*Chem. N.* **93**, (1906) 47). — Englisches *Letternmetall* mit 69.2 % Pb, 19.5 Sb, 9.1 Sn, 1.7 Cu. VARRENTRAPP (*Mitth. Gewerbever. Braunschw.* **1864**, 12; *J. B.* **1865**, 770). — *Lötlegierung* aus ½ T. Cu, 7 Sb, 24½ Sn, 28 Pb. STÖCKEL (*D. R.-P.* 56241 (1890); *J. B.* **1891**, 2613).

b) *Mit Aluminium.* — Ein Weißguß mit etwa 50 % Sn, 1 Sb, 4 Cu, 29 Pb, zerfiel nach dem Zusammenschmelzen mit 20 % Al im geheizten Zimmer zu einem schwarzgrauen Pulver. HÖVELER (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1339).

c) *Mit Mangan.* — Mit Hilfe von Kupfermangan hergestellte Lagermetalle bei BIERMANN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **37**, (1878) 184).

E. *Zink, Zinn, Blei und Kupfer.* — Pb macht die Legierung aus Cu, Sn, Zn brüchig, die auf ihr sich bildende Patina braun, orangegelb, rot und schwarz. Diese Farben lassen sich auch ohne Zusatz von Pb durch Oxydation und Schweflung erreichen. CHRISTOPHLE u. BOUILHET (*Compt. rend.* **78**, 1019; *J. B.* **1874**, 1076). Eine Legierung aus 83 % Cu, 10 Pb, 5 Sn, 2 Zn läßt sich zu kleinen Stücken gut gießen, auf der Drehbank und mit dem Meißel bearbeiten und nimmt beim Erhitzen in der Muffel eine schöne schwarze Patina an. MORIN (*Compt. rend.* **78**, 811; *Ann. Chim. Phys.* [5] **3**, 141; *J. B.* **1874**, 1076). Eine Legierung aus 58.71 % Cu, 19.41 Sn, 14.06 Zn, 6.10 Pb (außerdem 1.42 % Fe und eine Spur Sb) gibt einen porenfreien und zähen Guß. SONNE (*Z. angew. Chem.* 1888, 508). — Eine Legierung mit 62.62 % Cu, 24.64 Zn, 8.69 Pb, 2.64 Sn widersteht dem Seewasser längere Zeit. PERCY (*Chem. Gaz.* **1850**, 1; *J. B.* **1850**, 637). Vgl. a. Zn, Pb und Cu (S. 1328). Wie Al, Zn, Sn Cu (S. 1318). COTHIAS. — *Rotguss* mit 80.75 % Cu, 8.74 Pb, 8.73 Sn, 1.73 Zn ist verhältnismäßig sehr widerstandsfähig gegen Grubenwässer, die Sulfate und freie H_2SO_4 enthalten. Ggw. von Pb ist nicht wesentlich. (Vgl. Zn, Sn und Cu, S. 1317). J. JONES (*Metal Ind.* **3**, 171; *Metall.* **3**, (1906) 167).

a) *Statuenbronze.* — Der Gehalt an Pb ist häufig unter 5 %, der an Zn meist unter 10 %, doch finden sich auch bis 16 % Pb und bis 32 % Zn. Vgl.

außer dem folgenden: *Dingl.* **113**, (1849) 463; *Verh. Ver. Gewerbfl.* **1864**, 27; BISCHOFF (*Das Kupfer*, 210). — *Analysen* bei REICHELT (*Kunst- u. Gewerbebl. Bayern* 1852, 647; *J. B.* 1852, 770); A. VOGEL jr. (*Dingl.* **136**, 458; *J. B.* **1855**, 851); PHILLIPS; GENTH (*J. Franklin Inst.* [3] **36**, 261; *J. B.* **1858**, 646); HAMBLY (*Chem. Gaz.* **1856**, 216; *J. B.* **1856**, 779); CHURCH (*J. Chem. Soc.* [2] **3**, 215; *J. B.* **1865**, 768); TERREIL (*Bull. soc. chim.* [2] **3**, 110; *J. B.* **1865**, 768); ARNAUDON (*Bull. soc. chim.*; *J. B.* **1860**, 686); ROUX (*Compt. rend.* 52, 1046; *J. B.* **1861**, 894); GRINAUD (*C.-B.* **1880**, 93); KÄMMERER (*Dingl.* 257, 196; *J. B.* 1885, 2049); B. NEUMANN (*Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 2026); LOOCK (*Z. öffentl. Chem.* **14**, 226; *C.-B.* **1908**, II, 550). — Britisches Glockenmetall mit 1.70 % Sn, 1.37 Pb, 5.53 Zn. THOMSEN (*Ann. Phil.* 2, (1813) 209). — Japanische Bronzen (*Karakane*): PUMPELLY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **42**, 43; *J. B.* **1866**, 843); KALISCHER (*Ber.* **7**, 1113; *J. B.* **1874**, 236); MORIN; CHRISTOPHLE u. BOUILHET; MAUMENÉ (*Compt. rend.* **80**, 1009; *J. B.* **1875**, 1036); MARQUARD (*Dingl.* **254**, 138; *J. B.* **1884**, 1715).

b) *Biderymetall* aus Indien. — Mit 84 % bis 93 % Zn. Vgl. WILKINS (*Ann. Phil.* 2, (1813) 471); HAMILTON (*Le Technologiste* **1850**, 196); HEINE bei BISCHOFF (*Das Kupfer*, 313).

c) *Lagermetalle.* — *Dysiot* mit 9.20 % Zn, 10.42 Sn, 17.75 Pb, UHLENHUTH (*Z. Ver. d. Ing.* **1875**, 376; *J. B.* **1875**, 1035). *Camelia* mit 10.20 % Zn, 4.25 Sn, 14.75 Pb; *Tobin-*Bronze mit 38.40 % Zn, 2.16 Sn, 0.31 Pb; *Salgec* mit 85.57 % Zn, 9.91 Sn, 1.15 Pb. DUDLEY (*J. Franklin Inst.* **133**, 82; *Monit. scient.* [4] **6**, (1892), I, 584).

d) *Mangan, Zink, Zinn, Blei und Kupfer.* — Mit Hilfe von Cupromangan hergestellt. BIERMANN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **37**, (1878) 184).

e) *Antimon, Zink, Zinn, Blei und Kupfer.* — Die Legierungen dienen als Lagermetalle. — *Babbitt*-Metall mit 4 % Cu, 5 Pb, 19 Sn, 69 Zn, 3 Sb schmilzt bei 170° (erweicht bei 165°), D. 8.32; englisches *Weissmetall* mit 2.4 % Cu, 33 Pb, 53 Sn, 1 Zn, 10.6 Sb schmilzt bei 290° (erweicht bei 275°), D. 7.22. GINSKY (*Dingl.* **236**, (1880) 347).

XVIII. Thallium, Blei und Kupfer. *Thallobleicuprinitrit.* — Löst man äquimolekulare Mengen $TlNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ einerseits, $Cu(NO_3)_2$ andererseits in 50 % ig. Lsg. von $NaNO_2$ unter Hilfe von etwas W. und mischt, so entsteht ein dunkler Nd., der dem $K_2PbCu(NO_2)_6$ ähnelt, u. Mk. aus undurchsichtigen Würfeln besteht, in kleinen Splittern mit brauner Farbe durchsichtig ist und ein braunes Pulver gibt. Gefunden: 42.49 % Tl + 9.57 % NO_2, 22.26 % Pb + 9.90 % NO_2, 6.13 % Cu + 8.97 % NO_2. Ist wohl eine isomorphe Mischung. PRZIBYLLA (*Z. anorg. Chem* **18**, (1898) 461).

Kupfer und Eisen.

I. Kupfereisen. A. *Kupfer-Eisen-Paar.* — Man erwärmt Ferrum pulveratum sehr gelinde unter Schütteln mit 10 % ig. Lsg. von $CuSO_4$. — Dient zur gasvolumetrischen Best. von HNO_3 und HNO_2 aus dem H-Defizit. ULSCH (*Z. anal. Chem.* **30**, (1891) 175; **31**, (1892) 392). — Reduziert bei seiner B. anwesendes $KClO_3$ zu Kaliumchlorid. TOMMASI (*Compt. rend.* **136**, (1903) 1005; *Bull. soc. chim.* [3] **29**/**30** (1903) 482).

B. *Legierungen.* — Sind schon im Altertum verwendet worden. S. unter d).

a) *Darstellung.* — 1. Man schmilzt Cu und Fe; Eisenspäne und Kupfergranalien im feuerfesten Tiegel ohne Kohle im Koksofen, Stead (*Engng.* **72**, (1901) 851; *Bull. soc. d'encourag.* **101**, (1902) I, 269); im Porzellanrohr unter Ueberleiten von trocknem N im elektrischen Ofen, Sahmen (*Z. anorg. Chem.* **57**, (1908) 11); in N im Kryptolofen mit 21 V. und 300 Ampere. Pfeiffer (*Metall.* **3**, (1906) 284). Zur Herst. eines Ueberzuges erhitzt man verkupfertes Fe und Elektrolyt-Cu auf dieselbe Temp., preßt zusammen und walzt aus. E. Martin (*D. R.-P.* 124387 (1900)). — 2. Die Mischung wird inniger, wenn man 0.02 % Al zusetzt, Wigham (*Metall.* **3**, (1906) 329); bei Ggw. von 8 % bis 20 % Al selbst bei Mengen bis 60 % Kupfer. Dannert (*D. R.-P.* 192735 (1906)). Vgl. a. *J. Pharm. Chim.* [5] **19**, 446; *C.-B.* **1889**, I, 850. — 3. Innigere Mischung wird durch Zusatz von 2.5 % $NaHCO_3$ erzielt. Gautsch (*Am. P.* 898638; *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 424). — 4. Aus Kupferkiesen. Mushet (*Phil. Mag.* [3] **6**, (1835) 81). — 5. Aus den Oxyden auf aluminothermischem Wege. H. Wedding u. W. Müller (*St. u. Eisen* **26**, (1906) 1444). — 6. Cu_2O im Gemenge mit CaC_2 wird in geschmolzenes kohlenstoffarmes Fe, oder Fe_2O_3 und CaC_2 in geschmolzenes Cu eingetragen. Darling (*Am. P.* 755461 (1903); *Berg. u. hüttenm. Ztg.* **63**, (1904) 443). — 7. $K_4Fe(CN)_6$ wird zu geschmolzenem Cu gesetzt. Wird bis 1 % Fe aufgenommen, so bilden sich im Gusse keine Knötchen. Sperry (*Brass World*; *Metall.* **4**, (1907) 63). — 8. In wss. Cupritartrat-Lsg. überzieht sich blankes Fe mit einem erst schwarzen, dann braunschwarzen Nd. von Kupfereisen. Wetzlar (*Schw.* **50**, (1827) 96). Bei Einw. von Fe auf stark verd. Cuprisalz-Lsg. können keine Legierungen isoliert werden. Mylius u. Fromm (*Ber.* **27**, (1894) 640). — 9. Erwärmt man ein durch Fällung und darauf folgendes Glühen bereitetes Gemenge von CuO und Fe_2O_3 in einem Strahl von H, der in die Luft strömt, so wird und bleibt es glühend. Mahla (*Ann.* **81**, 255; *J. B.* **1852**, 340).

b) *Konstitution.* — Vgl. a. Kohlenstoff-Kupfereisen (S. 1342). — Geschmolzenes Cu und reines Fe sind in allen Verhältnissen legierbar. Percy (*Metallurgie des Eisens* **1864**); Stead; H. Wedding u. W. Müller; Sahmen. Das Cu ist im Fe nicht gelöst, sondern nur suspendiert, auch Fe ist in Cu nicht löslich. Riley (*J. Ir. Steel Inst.* **1890**, 123); Pfeiffer. Bei mehr als 4 % Cu scheiden sich im Guß viel Cu enthaltende rötliche Knollen ab. Breuil (*J. Ir. Steel Inst.; Compt. rend.* **143**, (1906) 377; *Electrochem. Ind.* **5**, (1907) 312). Eine gute und homogene Mischung mit mehr als 2 % Cu ist unmöglich. Karsten; Wigham. — Es existieren Mischkristalle (vgl. a. *Kupferkobalt*), die reich an Cu und solche, die reich an Fe sind; die Sättigungsgrenzen sind 97 % und 3.5 % Cu, Sahmen; 97.27 % und unter 8 % Cu, Stead; vgl. a. Heycock u. Neville (*Phil. Trans.* [A] **183**, (1897) 69). Umwandlungspunkt 1100°. Sahmen.

Sinkt der Gehalt an Cu unter 97.27 %, so erscheint beim Abkühlen ein an Fe reicher Gefügeteil in sechsstrahligen Kristalliten, die bei 90 % Cu dendritisch werden und schließlich in rund-körnige Kristalle übergehen. Von 8 % bis 0 % Cu sind die Legierungen homogen. Uebersteigt der Gehalt an Cu 8 %, so verdrängen die Kristalle Cu-Fe aus der Lsg. Eisen. Stead. — Die Umwandlungstemp. von γ- in β-Eisen wird durch Zusatz von Cu erniedrigt (so daß also γ-Eisen mit Cu Mischkristalle bildet) und wird bei 3.2 % bis 3.4 % Cu in unmittelbar gekühlten Schmelzen bei 720°, nach Erhitzung auf 900° bis 1000° bei 790° konstant. Dagegen wird die Umwandlung von β- in α-Eisen durch die Temp. nicht beeinflußt; sie erfolgt gegen 795° bis 791°. Sahmen. Mischkristalle zwischen C und α- sowie γ-Fe bestehen nicht. Pfeiffer. — Durch Zusatz von 4.1 % und 4.4 % Cu zu Fe-Staub mit 0.10 % und 0.18 % C wird der Umwandlungspunkt Ar_3 von γ- in β-Eisen auf den von β- in α-Eisen (Ar_2) gebracht, dagegen Ar_1 erniedrigt, durch 0.847 % Cu der Punkt As_3 um 40° bis 50° erniedrigt. Osmond (*Compt. rend.* **110**, (1890) 242). — Cu erniedrigt in weichen Stählen (0.16 % bis 0.18 % C) die Haltepunkte Ar_3 und Ar_2 und macht Ar_1 viel deutlicher; in halbharten Stählen wird Ar_1 erniedrigt, aber nicht unter 550°, dagegen in harten Stählen (0.7 % C) nicht wesentlich geändert, nur verlängert, weil mit zunehmendem Gehalte an Cu die Menge des Zementits wächst. Alle Legierungen haben einen Haltepunkt bei 975° bis 980°, der wahrscheinlich der Ausscheidung von Zementit entspricht. Die Haltepunkte des Stahls bei 720° und 780° werden durch Zusatz von Cu herabgedrückt und schärfer gemacht. Aus Legierungen mit 10 % Cu scheidet sich bei 1000° Cu oder eine Verb. von Cu und Fe ab. Breuil (*Compt. rend.* **142**, 1421; **143**, 346, 377; *C.-B.*

1906, II, 464, 1023, 1292; *J. Ir. Steel Inst.* **74**, (1907) 1). — Roheisen nimmt bis 4.75 % Cu, Cu bis 1.5 % kohlenstoffreiches Fe auf. Eutektische Temp. bei 0.14 % C 620° bis 640°. U. Mk. zeigt Fe mit 0.14 % C, 0.09 % S und 7.7 % Cu noch keine Abscheidung von Cu; Größe und Grenzlinien der Ferritkristalle sind unregelmäßig (größere Festigkeit). Cu und Cu_2S bilden Zementit an Stelle des Perlits (größere Härte); beide umhüllen den Ferrit (Verhinderung des Rostens). Fe mit 22.2 % bis 61.7 % Cu enthält dieses als ein die Ferritkristalle umgebendes Zellengefüge. H. Wedding u. W. Müller.

Gußstücke enthalten am Kopfe gewöhnlich weniger Cu als unten. Homogenen Guß gibt eine Legierung mit 4.5 % Fe von D. 8.885. Läßt man die Schmelze längere Zeit ruhen, so sammelt sich oben eine Legierung mit 6 % Fe, unten eine mit 4 %. Riche (*Ann. Chim. Phys.* [4] **30**, 351; *J. B.* **1874**, 1075).

c) *Eigenschaften.* — Vgl. a. S. 672. — Die Farbe geht auf den Schliffflächen mit zunehmendem Gehalt an Fe von der des Cu allmählich in die des Fe über. Eine Legierung mit 10 % Fe ist in der Farbe mit bloßem Auge kaum vom Cu zu unterscheiden, eine mit 20 % Fe ist schon etwas grau, mit 50 % Fe fast eisenfarbig mit schwach rötlichem Schimmer, mit 70 % Fe mit bloßem Auge nicht mehr von Fe zu unterscheiden. Die Bruchfläche einer Legierung mit 85 % Fe ist rot, weil beim Bruch die an Cu reichen roten Mischkristalle und nicht die sie umhüllenden an Fe reichen zerreißen. Sahmen. Im Bruche ist die Farbe der Legierung mit 90 % Cu wenig von der mit 20 % Cu unterschieden. Stead. Nach den ältesten Angaben sind die Legierungen grau. Nach Mushet nimmt die Intensität der Kupferfarbe zu, bis die Mengen an Cu und Fe gleich sind; je mehr Fe überwiegt, desto blasser wird der Bruch. Ueber 30 % Cu tritt merkliche Entmischung ein, über 4 % Rotbruch. Breuil. — Bis 1.5 % Cu vermindert das spez. Vol. des Fe um 0.0005 ccm auf 1 % Cu; weiterer Zusatz bis 4 % ist ohne Wirkung. W. Brown (*Trans. Roy. Dublin Soc.* **1907**, 59; *Sc. Abstr.* [A] **10**, (1907) 539). — Die Härte des Stahls wird durch Zusatz von 0.5 % bis 16 % Cu gesteigert, und zwar bei Stahl mit 0.103 bis 0.173 % C von 143 bis 255, bei solchem mit 0.282 bis 0.400 % C von 200 bis 311. Letzterer entmischt sich bei 32 % Cu in einen oberen an Cu armen Teil mit der Härte 311 und einen unteren an Cu reichen mit der Härte 80 bis 130. Breuil. Schon 0.75 % bis 1 % Fe härtet das Cu so, daß nach dem Anschleifen Holz damit geschnitten werden kann. Sperry. — Cu erhöht die Elastizität und Zugfestigkeit des Stahls, macht bis 4 % Cu die Struktur feiner, vermindert seine Dehnbarkeit, aber nicht so, daß Schmieden in der Hitze unmöglich würde. Die Unterschiede gegenüber reinem Stahl treten besonders bei niedrigem Gehalt an C auf. Breuil. Die Zugfestigkeit von gewalzten Stäben aus Flußeisen mit 0.1 % C wird durch Zusatz von 3.5 % Cu von 41.0 kg auf 68.3 kg/qmm erhöht. Lipin (*St. u. Eisen* **20**, (1900) 536, 583). Stahl und Manganstahl geben, auch mit hohem Gehalt an C, bei Zusatz von 0.25 % Cu Draht von guter Qualität. Wigham. Eine Legierung mit 33 % Fe ist sehr fest; durch mehr Fe nimmt die Festigkeit ab und der Bruch wird blättrig, während die Härte steigt. Mushet. Wenig dehnbar nach älteren Angaben. Vgl. a. von Jüptner (*Grundzüge der Siderologie, Leipzig* 2, (1901) 236, 272), Ledebur (*Handb. d. Eisenhüttenk.*, 4. Aufl., *Leipzig* **1**, (1903) 349), H. Wedding (*Handb. d. Eisenhüttenk.*, 2. Aufl., *Braunschweig* **1**, (1891) 326). — Eine Legierung mit 0.75 % bis 1 % Fe klingt wie Messing. Sperry.

Fe macht das Cu strengflüssiger.

Beginn der Kristallisation und Haltepunkte nach Sahmen:

% Cu	100	98.7	98.0	97.5	97.0	89.6	79.9	70.0	59.0	50.4
Beginn der Kristallisation	1084	1090	1096	1092			1375	1425	1427	1431°
Haltepunkte					1095	1105	1100	1105	1099	1098°

% Cu	40.7	29.1	20.3	20.0	15.0	9.9	5.1	2.5	1.0	0
Beginn der Kristallisation	1435	1441	1452	1460	1481	1490	1506	1518	1531	1532
Haltepunkte	1103	1085	1095		1097					

Durch 0.5 % bis 35 % Cu wird der Erstarrungspunkt eines Nageleisens mit 0.037 % C nicht verschoben. Pfeiffer.

Die Legierung mit 98.7 % Cu ist bei Zimmertemp. gerade noch magnetisierbar; bei 1 % bis 40.7 % Cu verschwindet der Magnetismus bei durchschnittlich 795°. Sahmen. Stahle mit 32 % Cu sind in der Kälte magnetisch, Breuil; Fe mit 90 % Cu ist nach älteren Angaben noch magnetisch. Besonders stark magnetisch sind

die Legierungen, die Fe in Körnerform eingesprengt enthalten; aber auch die kupferroten mit gleichförmigem blassen Bruche sind magnetisch. MUSHET. Die Magnetisierbarkeit der an Cu reichen Legierungen ist vielleicht durch Ggw. eines an Fe reichen gesättigten Mischkristalls bedingt. Die Temp., bei der die Magnetisierbarkeit des Fe verloren geht, wird bei einem Mischkristall mit 2.5 % Cu um 27° erniedrigt. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 65, (1908) 77). — Die elektrische Leitfähigkeit 93.08 von Cu geht durch 0.48 % Fe auf 34.56, durch 1.06 % Fe auf 26.95. MATTHIESSEN u. HOLZMANN (*Pogg.* **110**, (1860) 222). Ein hart gezogener Draht mit 0.46 Vol.-% Fe hat die Leitfähigkeit $38.852 - 0.06034\,t + 0.00008128\,t^2$; sie nimmt zwischen 0° und 100° um 13.44 % ab. MATTHIESSEN u. C. VOGT (*Pogg.* **122**, (1864) 19).

Die Legierungen mit 97.2 % bis 8 % Cu laufen auf den Schliffflächen leicht an, weil sich die Kristallite des Fe oxydieren, die mit 0 % bis 8 % oxydieren sich beim Umschmelzen um so schneller, je mehr Cu sie enthalten, so daß beim Abkühlen die flüssige Phase immer reicher an Cu wird, bis der letzte Teil mit dem Maximum an Cu erstarrt. STEAD.

d) *Analysen.* — Mit 650facher Vergrößerung läßt sich im Schliff freies Cu schon bei einem Gehalt von 10 %, SAHMEN, mit 1500facher Vergrößerung auf ungeätzter Probe bei 0.5 %, PFEIFFER, erkennen. — Eine sehr alte Buddhastatue aus den Ruinen eines Tempels bei Sooltangunge am Ganges enthielt 91.02 % Cu, 7.59 Fe, 0.02 Ag, 0.005 Au, 0.51 S, 0.08 As, 0.29 Unlösliches, Spuren von Ni und Mn. $D.^{15}$ 8.29. FORBES (*Chem. News* **10**. 1; *J. B.* 1865, 769). — Einen antiken aus Sibirien stammenden Schmuckgegenstand von D. 7.224 fand STRUVE (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] 9, 282; *J. B.* 1866, 841) aus 89.7 % Cu 9.1 Fe, 0.63 Sn zusammengesetzt.

II. Kupfer, Eisen und Wasserstoff. — Erhitzt man eiserne Gegenstände mehrere Stunden auf volle Rotglut in einem mit Cu ausgeschlagenen Schmelztiegel und leitet durch den durchlöcherten mit Eisenspänen ausgefüllten Tiegelboden überhitzten Wasserdampf, so absorbieren die eisernen Gegenstände auf ihrer Oberfläche H (bis 0.11 %) und Cu-Dämpfe und erhalten so einen Ueberzug einer Legierung, die gegen chemische Einflüsse schützt. BRADLEY u. GESSNER (*Am. P.* 900656 (1907); *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.* 588).

III. Kupfer, Eisen und Sauerstoff. *Cupriferrit.* $CuFe_2O_4$. — 1. Man glüht CuO mit fein gepulvertem Fe_2O_3, LIST (*Ber.* **11**, (1878) 1512), im elektrischen Ofen und trennt vom überschüssigen Fe_2O_3 durch die D. und den Magneten. WALDEN (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1355). Man glüht ein inniges Gemisch von 5 g Cu_2O mit 16.7 g Fe_2O_3 bei 750° bis 800° im bedeckten Porzellantiegel in der Muffel. H. KOCH bei W. STAHL (*Metall.* **4**, (1907) 688). Von W. STAHL wurde das Prod. für Fe_3O_4 gehalten, WALDEN erkannte es als $CuFe_2O_4$. Nach diesen Angaben erweist sich die Behauptung von LIST, daß das CuO oxydulfrei sein müsse, als irrig. — 2. Man glüht das Gemenge von $Cu(NO_3)_2$ und $Fe(NO_3)_2$. LIST. — 3. Man fällt eine gemischte Lsg. von $CuSO_4$ und $FeCl_3$ durch wss. KOH, bis die Fl. kein Cu mehr enthält. Der voluminöse schmutzig-gelbe Nd. gibt in der Luftleere über H_2SO_4 ein zimtbraunes Pulver mit 5 Mol. H_2O, das beim Glühen diese Verb. liefert. LIST. — 4. Geglühtes schwarzes CuO zers. die Lsg. von $FeCl_3$ und geht in den bräunlich gelben Nd. LIST. — Braunschwarz. LIST. Stark magnetisch. LIST; STAHL; WALDEN. $K_3Fe(CN)_6$ gibt in der Lsg. keinen blauen Nd. WALDEN. — Gef. 25.60 % und 25.83 % Cu, ber. 26.57. WALDEN.

Es existiert mindestens noch e i n anderes magnetisches Doppeloxyd von Cu und Fe. WALDEN.

IV. Kupfer, Eisen und Schwefel. — Der *Marcylit* enthält 19.794 % Cu, 43.310 CuO, 17.900 Fe_2O_3, 9.880 S, 8.855 H_2O, neben 0.247 Cl. RAIMONDI (*Z. Kryst.* 6, (1882) 631).

Uebersicht: A. *Eisenkupfersulfide.* a) $FeCu_{10}S_2$, S. 1334. — b) $FeCu_5S_4$ oder $FeCu_3S_3$, S. 1335. — c) $Fe_4Cu_9S_{10}$, S. 1336. — d) $Fe_2Cu_4S_5$, S. 1337. — e) $Fe_4Cu_4S_7$, S. 1337. — f) $FeCuS_2$, S. 1337. — g) Fe_2CuS_3, S. 1340. — h) Fe_2CuS_4, S. 1340. — i) Fe_3CuS_4, S. 1340. — k) Fe_4CuS_6, S. 1340. — l) Fe_5CuS_9, S. 1340. — B. *Ferrocuprisulfate*, S. 1340. — C. *Mischkristalle von* $(NH_4)_2SO_4$*,FeSO und* $CuSO_4$, S. 1342.

A. *Eisenkupfersulfide.* — FeS läßt sich mit Cu zusammenschmelzen (65 % Fe, 7 % Cu, 22 % S), gibt aber keine vollkommene Mischung. HILGENSTOCK (*Dissert., Erlangen* **1893**);

LEDEBUR (*St. u. Eisen* 14, (1894) 340). — Da die Natur der Verbb. häufig noch zweifelhaft ist, sind sie im folgenden nach dem Verhältnis von Fe zu Cu geordnet. P.

a) $FeCu_{10}S_2$. *Bzw.* $FeS,5Cu_2S$. — *Kupferglanz* von Montagone (Toskana), der nach WINCHENBACH 6.49 % Fe, 71.31 Cu und 21.90 S enthält, hat diese Formel. RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 2. Suppl., *Leipzig* 1895, 30).

Die Verb. findet sich in jedem *Kupferstein.* Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit geschmolzenem FeS und Cu_2S. Aus der Mischung mit FeS scheiden sich beim Erkalten die beiden Bestandteile unabhängig voneinander aus. Das FeS, das nur in Mischung vorhanden ist, löst Cu in wachsender Menge; beim Erkalten scheidet sich Cu je nach dem Sättigungsgrade wieder ab oder nicht. Aus Mischungen der Verb. mit viel Cu_2S scheidet sich Cu leicht durch Oxydation ab. Die geschmolzenen Gemische dieser Verb. mit Cu_2S können Cu und Cu_2O mechanisch suspendiert enthalten. GIBB u. PHILIP (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* 1905, 1193; *Trans. Am. Inst. Min. Eng.* 36, 665; *Metall.* 3, (1906) 570). — Das Abkühlungsdiagramm und die mkr. Unters. ergibt im Kupferstein die Existenz von mindestens drei Sulfosalzen: $2FeS,3Cu_2S$; FeS,Cu_2S und $5FeS,2Cu_2S$, die beim Erstarren zerfallen. Sie bilden unter sich und mit Cu_2S und FeS vier Eutektika. Dissoziation von FeS führt durch Einw. von Fe auf Cu_2S zur Abscheidung von Cu, die bei 25 % FeS ihr Maximum erreicht. Die an Cu_2S reichen Steine (bis etwa 55 % Cu_2S) scheiden beim Erstarren Mischkristalle ab, die an FeS reichen nicht. Eine Schmelze aus 20 % FeS und 80 % Cu_2S trennt sich beim Erstarren in eine äußere Schale des brüchigen Eutektikums zwischen Cu_2S und $2FeS,3Cu_2S$ und einem festeren Kern von der Zus. FeS_2,Cu_2S. Der Erstarrungspunkt 1085° des reinen Cu_2S fällt durch Aufnahme von FeS bis zu einem dem Eutektikum von der annähernden Zus. $FeS,3Cu_2S$ entsprechenden Minimum bei 995°; steigt dann bis zu einem Maximum bei 1060°, wo eine Verb. ($2FeS,3Cu_2S$) vorliegt, da Zusatz von FeS oder Cu_2S den Erstarrungspunkt erniedrigt; fällt bis zum eutektischen Punkte bei 1005°, steigt bis 1030° (FeS,Cu_2S), fällt zum eutektischen Punkte bei 969° ($3FeS,2Cu_2S$) und weiter bis 940° ($2FeS,Cu_2S$), steigt bis 985° ($5FeS,2Cu_2S$), fällt bis zum eutektischen Punkte bei 892° ($3FeS,Cu_2S$) und steigt schließlich bis zum Schmp. des FeS (1145°). Im mkr. Bilde erscheint zuerst bei einem Gehalte der Schmelze von 30 % FeS als neuer Gefügebestandteil FeS. RÖNTGEN (*Metall.* 3, (1906) 479). Cu_2S und FeS sind isomorph und bilden in allen Verhältnissen feste Lsgg. oder Mischkristalle mit einem Minimum des Schmp. bei 957° für eine Legierung aus 55 % FeS und 45 % Cu_2S. Das System Cu-Fe-S erfährt drei Umwandlungen infolge Ueberganges des kubischen in rhombischen Schwefel und zwar in [Cu-FeS], in Cu + [Cu-Fe-S] und in $CuFeS_2$ + [Cu-Fe-S]. Im ternären System ist die Gleichung $FeS + 2C \rightleftarrows Cu_2S + Fe$ umkehrbar und muß als ein Fall chemischen Gleichgewichts betrachtet werden. Der Schmp. des FeS sinkt bei Zusatz von Cu bis 893°, entsprechend der Legierung aus 75 % FeS und 25 % Cu; es bilden sich Mischkristalle aus FeS und Cu_2S, die reich an FeS sind und Fe in fester Lösung enthalten. Die Erstarrung dieser Legierungen erfolgt nicht bei konstanter Temperatur, sondern ergibt noch einen Haltepunkt, der einem Eutektikum aus Fe und den Mischkristallen aus FeS, Cu_2S und Fe entspricht. Da letztere sich in der Zus. ändern, ändert sich auch der Erstarrungspunkt der eutektischen Legierung. Er steigt von 862° bei 25 % Cu mit wachsendem Gehalt an Cu. Gleichzeitig beginnen sich Eisenkristalle abzuscheiden. Wird der Kupfergehalt höher als 29 %, so wächst die Temp. schnell. Bei der Erstarrung erhält man zuerst eisenreiche (3.5 % Cu) Mischkristalle von Fe und Cu, dann kupferreiche (3 % Fe) Mischkristalle und endlich eine eutektische Legierung aus kupferreichen Mischkristallen von Cu und Fe und an Cu_2S reichen Mischkristallen aus Cu_2S und FeS. Erreicht die Kupfermenge 55 %, so bilden sich in der Schmelze zwei übereinander liegende Schichten, eine aus den freien Metallen, die andere aus den Sulfiden, von denen jede eine gewisse Menge der Bestandteile der anderen Schicht in Lsg. enthält. BAYKOFF u. TRUTNEFF (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 1129; *Rev. Mét.* 6, (1909) 519). — Im Kupferstein findet sich neben Cu_2S und FeS noch Fe_2S, das sich beim Erstarren auf Kosten von Cu_2S höher schwefelt. PLATTNER (*Die metallurg. Röst-*

prozesse, 210). Vgl. dagegen vorher. — FeS und Cu_2S bilden keine Verb., sondern ein eutektisches Gemisch mit etwa 86 % FeS, das bei 850° fest wird, und dessen Struktur von der des reinen FeS nicht unterschieden werden kann. Die begrenzte gegenseitige Löslichkeit der beiden Sulfide nimmt längs des Cu_2S-Zweiges der Kurve erst langsam, dann schnell ab. Die Löslichkeit ist vollständig jenseits der Legierung aus 20 % FeS und 80 % Cu_2S. H. O. HOFMAN, CAYPLESS u. HARRINGTON (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* **23**, (1907) 25; *Electrochem. Ind.* **5**, (1907) 148). Kritische Bemerkungen dazu: *Metall.* **4**, (1907) 252). — Das bestimmte Eutektikum ist namentlich in langsam abgekühlten Steinen mit niedrigem Gehalt an Cu gut entwickelt; es fehlt von 60 % Cu ab, wo eine gesättigte feste Lsg. von FeS-Fe in Cu_2S-Cu vorliegt. Cu findet sich fast immer, meist in dünnen flachen Platten und in Drahtform. Sind Edelmetalle zugegen, so werden sie besonders durch Cu_2S und Cu gelöst. FULTON u. GOODNER (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* **24**, (1908) 959; *Sc. Abstr.* [A] **12**, (1909) 109). — Geschmolzener Kupferstein löst Cu schnell, kann also elektrolytisch nicht zers. werden; fester ist ein Leiter der Elektrizität. J. W. RICHARDS (*Electrochem. Ind.* **5**, (1907) 400). — Im Kupferstein findet sich Fe_3O_4, das beim Behandeln mit HNO_3 zurückbleibt. Nach PETERS (*Modern Copper Smelting*) soll es sich aus den Sulfiden durch hohen Winddruck bilden, nach GIBB und PHILP (*Trans. Amer. Inst. Min. Eng.* **36**, (1905) 665) erst durch die Einw. von HNO_3 entstehen, da seine Menge mit der Menge des Oxydationsmittels wächst, und da es in H_2SO_4 löslich ist, während es, wäre es im Ofen entstanden, swl. sein müßte. E. L. LARISON (*Eng. Min. J.* **87**, (1909) 1195) findet, daß das durch Zusammenschmelzen von Fe und S entstandene Prod. bei Behandlung mit HNO_3 oder $KClO_3$ kein Fe_3O_4 hinterläßt, und daß in reinen Steinen die Menge des Rückstandes unabhängig von der Menge des Oxydationsmittels ist. Der Rückstand löst sich schwer in H_2SO_4. Dasselbe ist aber der Fall bei Erzen, die Magneteisenerz enthalten. Diese liefern magnetische Steine mit um so mehr Fe_3O_4, je mehr in der Beschickung vorhanden war. Es scheint also, als ob ein Teil des Magneteisenerzes unverändert durch den Ofen geht und in den Stein gelangt.

b) $FeCu_5S_4$ *oder* $FeCu_3S_3$. — Nach HARRINGTON (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **16**, (1903) 151) ist reines Buntkupfererz $FeCu_5S_4$; die zu $FeCu_3S_3$ führenden Analysen sind vielleicht an Gemischen (mit Chalkopyrit oder Chalkosin) ausgeführt worden. — 1. Man schmilzt 36 g Cu und 10 g durch H reduziertes Fe mit überschüssigem S unter NaCl. Spröder König vom Aussehen des Buntkupfererzes, der an feuchter Luft anläuft. BÖCKING (*Dissert.*, *Göttingen* **1855**, 29). — 2. Man schmilzt 20 T. Pyrit, 45 T. Kupferspäne und 20 T. S unter Borax. Kristallaggregat. MARIGNY (*Compt. rend.* **58**, (1864) 967). Vgl. a. unter c).

Natürlich als *Buntkupfererz*, *Buntkupferkies*, *Poykilopyrit*, *Chalkomoklit*, *Erubescit*, *Bornit*, *Phillipsit*. — Bildete sich als dünner Beschlag auf Chalkopyrit. WINCHELL (*Am. Geologist* **28**, 244; *Z. Kryst.* **37**, (1903) 80). — Als Hüttenprod. von REUSS (*Lotos*, März **1860**, 10, 41; *J. B.* **1860**, 685) gefunden. — In Buntkupfererz und Kupferkies umgewandelte römische Münzen in Thermen, Kristalle in einer Wasserleitung. LACROIX (*Minér. France* **2**, (1897) 677); DAUBRÉE (*Compt. rend.* **80**, (1875) 461, 604; **81**, 182, 834, 1008).

Von GROTH (*Tabell. Uebers.* **1898**, 29, 174) als Cuprosalz der Säure $Fe(SH)_3$ aufgefaßt, von PLATTNER (*Pogg.* **47**, (1839) 351) als $Fe_2S_3,3Cu_2S$, ebenso von RAMMELSBERG (*Mineralchem.* **1841**, 140). Dieser nimmt in manchen Erzen Beimengungen von Cu_2Sn an und stellt später (*Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 2. Suppl. **1895**, 31; *Z. d. geol. Ges.* **18**, (1866) 19) die allgemeine Formel $rFeS,pCu_2S,qCuS$ auf, worin für die Kristalle $p = q = r = 1$. FORBES (*Edinb. Phil. J.* **50**, (1851) 278) vermutet Mischungen von CuS mit Cu_2S, mit $2Cu_2S$ und von 2CuS mit Cu_2S, in denen das Cu teilweise durch Fe ersetzt ist. Andere Annahmen bei HINTZE (*Handb. Miner.* **1**, (1901) 905).

Buntkupfererz kristallisiert tesseral. Die seltenen Kristalle mit rauher Oberfläche zeigen {111}, {100}, {110}, {211}. Spaltbar unvollkommen nach {111}. BREITHAUPT. Rhombische Dodekaeder. HARRINGTON. Meist derb. Ein moiréartiger Schimmer der mit HNO_3 geätzten Schliffstücke zeigt Aufbau aus verschieden gerichteten Individuen an. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 448). Wenig spröde bis fast mild. D. 4.9 bis 5.2; nach HARRINGTON $D.^{15}$ massig 5.055 bis 5.090; kristallisiert 5.072. Härte 3. Metallglänzend, zwischen kupferrot bis tombakbraun, schnell anlaufend; nicht in trockner Luft. HAUSMANN (*Miner.* **1847**, 139). — Spez. Wärme 0.1177, ber. 0.1195. SELLA (*Z. Kryst.* **22**, (1894) 180). Das Funkenspektrum zeigt

die Linien des Cu besser als Kupferkies; in einer Probe eine Tl-Linie. DE GRAMONT (*Bull. soc. franç. minér.* **18**, (1895) 256).

Leitet die Elektrizität gut metallisch. BEIJERINCK (*Jahrb. Miner. Beilage* **11**, (1897/98) 437). — Wird durch Cl ohne Wärmeentwicklung und langsam bei gewöhnlicher Temp., schneller beim Erhitzen völlig zers. Br reagiert langsamer und schlechter. E. SCHÄFER (*Z. anal. Chem.* **45**, (1906) 145). HCl greift besser als den Kupferkies an unter B. von Covellin. BEIJERINCK. L. in sd. wss. KCN. LEMBERG (*Z. d. geol. Ges.* **52**, (1900) 489). Alkal. Bromlauge bildet einen Ueberzug von CuO und Fe_2O_3; $K_4Fe(CN)_6$ gibt bei Ggw. von HCl braunes Ferrocyanid und Berlinerblau. Scheidet aus k. wss. Ag_2SO_4 sehr schnell Kristalle von Ag ab. LEMBERG (*Z. d. geol. Ges.* **46**, (1894) 794). Bei Verwendung als Anode in saurer Lsg. geht Cu in Lsg., während S zurückbleibt oder bei hohen Stromdichten oxydiert wird; in alkal. Lsg. entsteht $Cu(OH)_2$ unter Oxydation des S; bei Benutzung als Kathode bleibt Cu-Schlamm zurück. BERNFELD (*Z. physik. Chem.* **25**, (1898) 48).

Zus. sehr wechselnd: 45 % bis 71 % Cu. Cu_2 : Fe = 4 : 1 bis 2 : 1, ausnahmsweise bis 3 : 2. Nicht selten ist überschüssiger S als FeS_2 zugegen, so daß Verhältnisse von S : Me = 9 : 7, 15 : 13, 8 : 7, 11 : 10, 13 : 12 häufig sind. Auch Einschlüsse finden sich. BAUMHAUER (*Z. Kryst.* **10**, (1885) 446). Vgl. die *Analysen* von BERTHIER (*Ann. Min.* [3] **3**, (1834) 48; **7**, (1835) 540, 556), R. PHILLIPS (*Ann. Phil.* **1822**, 297), W. PHILLIPS (*Miner.* **1823**, 299), BRANDES (*Scher. J.* 22, 354), PLATTNER (*Pogg.* **47**, (1839) 351), VARRENTRAPP (*das.*), HISINGER (*Afhandlingar* **4**, (1815) 362), CHODNEW (*Pogg.* **41**, (1844) 395), BODEMANN (*Pogg.* **55**, (1842) 115), STAAF (*Oefvers. af. k. Vetensk. Akad. Handl.* **5**, (1848) 66), BECHI (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **14**, (1852) 61), FORBES (*Edinb. phil. J.* **50**, (1851) 278), MRÁZEK (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **3**, (1852) 163), STOKAR-ESCHER bei KENNGOTT (*Uebers. miner. Forsch.* **1856**,57, 167), BÖCKING (*Dissert., Göttingen* **1855**, 27; *Ann.* **96**, (1855) 244), BERGEMANN (*N. Jahrb. Miner.* **1857**, 394), RAMMELSBERG (*Z. d. geol. Ges.* **18**, (1866) 19), MÈNE (*Compt. rend.* **63**, (1866) 53), BIBRA (*J. prakt. Chem.* **96**, (1865) 193), COLLIER (*Dana's Miner.* **1868**, 45), DE KONINCK (*Bull. Acad. Belge* **27**, (1871) 290; *Instit.* **1872**, 126; *J. B.* **1872**, 1094), HILGER u. VON GERICHTEN (*Arch. Pharm.* [3] **4**, (1874) 493), MORI bei D'ACHIARDI (*Miner. Toscana* **2**, (1873) 261), EKELUND, ENGSTRÖM, PAIJKUL, EKMAN, EUREN, SVENONIUS, BJÖRKLUND bei CLEVE (*Geol. För. Förh.* **2**, (1875) 526), DOMEYKO (*Miner.* **1879**, 220), PREIS bei KATZER (*Miner. Mitth.* [2] **9**, (1888) 405), MACADAM (*Miner. Soc. London* **8**, (1889) 136).

			Natürlich.		
			HARRINGTON.		DE KONINCK.
			(α)	(β)	
Fe	11.18		11.28	11.20	11.57
Cu	63.27		62.78	63.24	63.42
S	25.55		25.39	25.54	24.66
		Unlösliches	0.30		0.21
$FeCu_5S_4$	100.00		99.75	99.98	99.86

		Künstlich.	Natürlich.
		BÖCKING.	PLATTNER.
Fe	16.36	15.93	17.36
Cu	55.57	55.74	56.10
S	28.07	27.99	25.80
			0.13 SiO_2
$FeCu_3S_3$	100.00	99.66	99.39

(α) Massig, Bruce Mills, Ontario; (β) kristallisiert, Bristol, Connecticut. HARRINGTON.

c) $Fe_4Cu_9S_{10}$. *Bzw.* $4FeS,3Cu_2S,3CuS$. — *Künstliches Buntkupfererz* (?) Vgl. b). — Man behandelt ein Gemenge von 2 Mol. Fe_2O_3, 3 Mol. Cu_2O und 3 Mol. CuO bei höchstens 200° mit H_2S 1 bis 3 Stdn. lang. — Kristallinisches Aggregat von Würfeln mit der Farbenmischung blau, rot bis tombakbraun. Strich schwarz. D. 4.85. DOELTERR (*Z. Kryst.* **11**, (1886) 36).

	Berechnet.	DOELTER. Gefunden.
Fe	20.01	20.18
Cu	51.12	50.11

d) $Fe_2Cu_4S_5$. — Natürlich als *Barnhardtit*. — Von GROTH als Cuprosalz der Säure $Fe_2S_5H_4 = 2Fe(SH_3) - H_2S$ aufgefaßt; von RAMMELSBERG (*Mineralchem.* **1875**, 72; *Z. d. geol. Ges.* **18**, (1866) 22) dem Buntkupfererz angereiht. Vgl. a. GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] 28, (1859) 246; *Miner. North Carolina* **1891**, 25). — Derb. Metallglänzend. Auf frischem Bruch bronzegelb, leicht tombakbraun und bunt anlaufend. D. 4.521. Härte 3 bis 4.

Analysen: TAYLOR; GENTH; KEYSER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **19**, (1855) 17); HIGGINS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **45**, (1868) 319). Vgl. a. FROEBEL bei GENTH (1891).

		KEYSER.
Fe	21.30	21.08
Cu	48.24	48.40
S	30.46	30.50
$Fe_2Cu_4S_5$	100.00	99.98

DIEFFENBACH (*N. Jahrb. Miner.* **1854**, 667) betrachtet ein speisgelbes Erz mit 22 % Cu, 48 Fe, 30 S als Barnhardtit.

e) $Fe_4Cu_4S_7$. *Bzw.* $4FeS,Cu_2S,2CuS$. — *Künstlicher Kupferkies* (?) Vgl. f). — Man läßt H_2S bei höchstens 200° auf ein inniges Gemenge von 2 Mol. Fe_2O_3, 1 Mol. Cu_2O, 2 Mol. CuO wirken. — Kristallines Aggregat von kleinen Würfeln in den Farben tombakbraun, braunrot, dunkelblau. D. 4.999. (Gef. von TRAYDL 32.17 % Fe, 36.11 Cu, 32.12 S, Summe 100.40). DOELTER.

f) $FeCuS_2$. *Bwz.* FeS, CuS. — Natürlich als *Kupferkies* oder *Chalkopyrit*. — 1. Man erhitzt im geschlossenen Rohr auf 250° das Gemisch der Lsgg. von CuCl, $FeCl_2$, unzureichendem Natriumpolysulfid und stark überschüssigem $NaHCO_3$ und behandelt mit HCl. SÉNARMONT (*Compt. rend.* **32**, (1851) 409; *Ann. Chim. Phys.* [3] **32**, (1851) 166). — 2. Durch Einw. von schwach ammoniakalischer Lsg. von CuCl auf K_2S,Fe_2S_3. Man löst Cu_2O in Atmosphäre von CO_2 in mäßigem Ueberschuß von konz. HCl, verd. mit W., gibt NH_3 bis zur schwach alkal. Rk. und lichtazurblauen Färbung zu, fügt die erkaltete Fl. in einer verschlossenen Flasche zu K_2S,Fe_2S_3 (1 g auf 0.455 g Cu_2O), das mit der 25 fachen Menge von luftfreiem W. übergossen ist, und läßt unter Schütteln stehen, bis die blaue Farbe der Lsg. im Verschwinden ist und H_2S nur noch eine ganz schwache Trübung hervorbringt. (Der geringe Gehalt der Lsg. an CuO verhindert eine vollständige Umsetzung des K_2S,Fe_2S_3). Die allmählich bronzefarben gewordenen Kristalle werden von der Lauge befreit, kurze Zeit mit äußerst stark verd. HCl behandelt, mit luftfreiem W. und abs. A. ausgewaschen, stark abgepreßt und in der Luftleere oder bei 100° in CO_2 getrocknet. Eine lichtbräunliche, stellenweise purpurrote Anlaufschicht wird durch ganz kurze nochmalige Behandlung mit dünnem salzsauren W. oder durch H bei 300° entfernt. R. SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **38**, (1888) 571). — 3. Man behandelt $CuCO_3$ und $Fe_2(SO_4)_3$ mit wss. H_2S 3 Tage im geschlossenen Rohr. Neben den gelben Kristallen entsteht ein dunkelblauer kristallinischer Nd., der wohl andere Sulfide enthält. DOELTER. Vgl. a. unter e).

Kupferkies oder *Chalkopyrit*. — Dieser wird von GROTH als Cuprosalz der Säure $HFeS_2 = Fe(SH)_3\text{-}H_2S$ aufgefaßt; von H. ROSE (*Gilb.* **72**. (1822) 187), SCHNEIDER u. RAMMELSBERG (*Mineralchem.* **1875**, 70) als Fe_2S_3,Cu_2S. Enthält sämtliches Fe in der Ferroform, ist also FeS,CuS. MORGAN u. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **23**, (1901) 107); Th. READ (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **37**, (1907) 895). Vgl. dagegen STOKES (*U. S. Geol. Surv., Bull.* **186**, (1907) 45); SULLIVAN (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **37**, (1907) 895). — BEIJERINCK (*N. Jahrb. Miner.*, Beilagebd. **11**, (1897/98) 457) betrachtet die Identität des von SCHNEIDER nach (2) dargest. Prod. mit Kupferkies für nicht bewiesen. — *Homichlin* ist wohl identisch mit Kupferkies. Vgl. HINTZE (*Handb. Miner.* **1**, (1901) 923). — In Staßfurt in Würfelchen auf Steinsalz. KRAUSE (*Arch. Pharm.* [3] **6**, 325; *J. B.* **1875**, 1202).

Als *Hüttenprodukt* beobachtet von: COTTA (*N. Jahrb. Miner.* **1850**, 432; *J. B.* **1850**, 778); HAUSMANN (*Götting. gel. Nachr.* **1852**, Nr. 12, 177; *J. B.* **1852**, 12); REICH (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **18**, (1859) 412); REUSS (*Lotos*, März **1860**, 10, 41; *J. B.* **1860**, 685), mit Analyse von STOLBA (*N. Jahrb. Miner.* **1861**, 79; *J. B.* **1861**, 972). Ueber eine als Hüttenprod. gefundene kupferkiesähnliche Verbindung $Fe_5Cu_2S_4$ siehe COTTA (*Gangstudien, Freiberg* **1851**, 2; *J. B.* **1851**, 827; FUCHS (*Künstl. Miner.* **1872**, 62); mit Analyse von PLATTNER.

Als Ueberzug in einem Glasfabrikhafen. GONNARD (*Bull. soc. franç. minér.* **2**, (1879) 186). Den Ersatz der Eisenschiene eines Kalkofens (infolge Sublimation) durch

Chalkopyrit (dünn mit Bornit überzogen) beobachtete WINCHELL (*Am. Geologist.* 28, 244 *Z. Kryst.* 37, (1903) 80). Durch Einw. von Thermalwasser auf Münzen entstanden: DAUBRÉE (*Bull. soc. géol.* 19, (1862) 529; *Compt. rend.* 80, (1875) 461, 604; 81, (1875) 182, 834, 1008; 93, (1881) 572); GOUVENAIN (*Compt. rend.* 80, (1875) 129). In kupfernen Leitungsröhren: PEST bei KLOCKMANN, *Miner.* 1892, 224). Auf Bronzewaffen aus dem Schlamm von Pfahlbauten (zinnhaltig): CHUARD (*Compt. rend.* 113, (1891) 194).

Nach (1) schwarzes amorphes luftbeständiges Pulver, in dünner Haut dunkelgelber Ueberzug, der an der Luft schnell irisierend wird. Das metallische Aussehen wird auch durch Kristallisation aus wss. H_2S unter Druck an einem körnigen Pulver erhalten. SÉNARMONT. Nach (3) kleine messinggelbe stark glänzende Sphenoide, häufig Zwillinge. D. 4.196. Härte 3 bis 4. DOELTER. — Nach (2) lebhaft metallglänzende, schön gold- bis messinggelbe Kristalle mit einem schwachen Ton ins Grünliche, Pseudomorphosen nach K_2S,Fe_2S_3. Läuft an der Luft bunt an. Pulver schwarz mit deutlichem Stich ins Bräunlichgrüne. D.[15] 3.6. Vor dem Lötrohr dunkler, sintert und schm. schließlich zu schwarzer, spröder, magnetischer Kugel. Beim Rösten entweicht erst S, dann SO_2. Verliert im Probierrohr S, mehr (bis 4 %) in CO_2 ohne Formveränderung, aber unter Dunkelfärbung; 25 % in H bei Dunkelrotglut unter Zurücklassen eines Gemenges von Cu_2S und FeS. Nicht angegriffen von k. und h. W., wss. NH_3, verd. KOH, stark verd. HCl und k. HNO_3 von D. 1.2; ziemlich kräftig von warmer konz. HCl, ohne daß Fe völlig als $FeCl_3$ in Lsg. geht; von heißer HNO_3, D. 1.2, unter Abscheidung von S fast vollständig zers., leichter durch Königswasser. SCHNEIDER. Unl. in HCl. SÉNARMONT.

Kupferkies oder *Chalkopyrit* kristallisiert tetragonal bisphenoidisch. a : c = 1 : 0.9853. HAIDINGER. Die oktaederähnlichen Habitus aufweisenden Kristalle vorwiegend Kombination zweier Bisphenoide; ferner mehrere Skalenoeder, Bipyramide 2. Stellung. Prisma und Basis. Flächen meist gestreift. $(111):(\bar{1}\bar{1}1) = 108°40'$. Häufig Zwillinge nach {111}. GROTH (*Chem. Kryst.* 1908, II, 757). Derb und eingesprengt, auch trauben- und nierenförmig. In Pseudomorphosen nach Kupferglanz und Fahlerz. D. 4.1 bis 4.3, Härte 3.5 bis 4. Metallglänzend, messinggelb — als feines Pulver prachtvoll tiefviolett, SCHRADER u. v. D. KOLCK (*C.-B. Miner.* 1901, 78) —, undurchsichtig. Ueber Kristalle vgl. a. TSCHERMAK (*Ber. Wien. Akad.* [I] 63, (1871) 314); VOM RATH (*Pogg. Jubelbd.* 1874, 544); VON KOKSCHAROFF (*Bull. Acad. Pétersb.* [2] 19, 562; *J. B.* 1874, 1237); FLETCHER (*Phil. Mag.* [5] 14, (1882) 276; *Z. Kryst.* 7, (1883) 321); PENFIELD (*Am. J. sci.* (*Sill.*), Sept. 1890; *Z. Kryst.* 18, (1891) 512); TOBORFFY (*Z. Kryst.* 39, (1904) 366); RICHARDS (*Am. J. sci. Sill.* [4] 17, (1904) 425); MAURITZ (*Z. Kryst.* 40, (1905) 589); BECKENKAMP (*Z. Kryst.* 43, (1907) 43). HIMMELBAUER (*Miner. Mitth.* [2] 27, (1908) 327). — Ueber den Zusammenhang zwischen dem Mol.-Vol. und den kristallographischen Eigenschaften vgl. PRIOR (*Miner. Mag. a. J. Min. Soc. London* 13, 217; *Z. Kryst.* 41, (1905) 409). — Im Funkenspektrum herrschen 3 helle Cu-Linien vor und verdecken die zahlreichen Fe-Linien, häufig einige Zn-Linien, wahrscheinlich schwache Se-Linien. DE GRAMONT (*Compt. rend.* 118, (1894) 593; *Bull. soc. franç. minér.* 18, (1895) 252). — Detoniert, zuweilen schon bei 24°, durch CO_2, das in Hohlräumen unter hohem Druck eingeschlossen ist. BLOUNT (*J. Chem. Soc.* 47, 593; *J. B.* 1886, 2232). — Spez. Wäme 0.1291, ÖBERG (*Ocfvers. af k. Vetensk. Akad. Handl.* 1885, Nr. 8, 43; *Z. Kryst.* 14, (1888) 622); 0.1271, JOLY (*Proc. Roy. Soc.* 41, (1887) 250). — Leitet die Elektrizität gut metallisch, bei steigender Temp. viel besser. BEIJERINCK (*N. Jahrb. Miner. Beilage* 11, (1897) 437). Thermoelektrisches Verhalten bei HANKEL (*Pogg.* 62, (1844) 197); E. BECQUEREL (*Compt. rend.* 61, (1865) 146; *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, (1866) 419); STEFAN (*Pogg.* 124, (1865) 633); BUNSEN (*Pogg.* 123, (1864) 505); ABT (*Ann. Phys.* [4] 2, (1900) 266; *Ann. Chim. Phys.* [7] 22, (1901) 154, 159). Ueber Verwendung für thermoelektrische Detektoren in der Funkentelegraphie vgl. TISSOT u. PELLIN (*Compt. rend.* 147, (1908) 791). Ist in Lsg. von NaCl etwas stärker elektronegativ als Silber. SKEY (*Chem. N.* 23, (1871) 255).

Spaltet beim Erhitzen unter Luftabschluß 25 % S ab und bildet Fe_2S_3,Cu_2S, TSCHERMAK bei BEIJERINK (vgl. auch BERTHIER (*Ann. Min.* [3] 8, (1836) 341, 489); wird unter Lockerung des Gefüges löslich in verd. Säuren. FRÖLICH (*D. R.-P.* 180 307 (1903); *Elektrot. Z.* 29, (1908) 431).

Wird vor dem Lötrohr nur in oxydierender Flamme magnetisch, wohl durch B. von Fe_3O_4. (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **61**, (1902) 295). Bei den zur vollständigen Entfernung des S nötigen hohen Tempp. entstehen in Ggw. von Gangart basische Kupfersilikate und vielleicht Cupriferriverbindungen vom Typus Fe_3O_4. F. THOMAS (*Metall.* **1**, (1904) 8, 59). Es entsteht größtenteils CuO. DE K. THOMPSON jr. (*Electrochem. Ind.* **2**, (1904) 225). Wird Kupferpyrit (mit 26.3 % Fe, 41.4 % Cu und 32.1 % S) 10 Min. mit 1000 A. bei 60 V. erhitzt, so erhält man eine Schmelze mit 36.7 % Fe, 52.3 % Cu, 10.3 % S und Spuren von Graphit. MOURLOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 541). Verliert bei Dunkelrotglut in CO_2 12.5 %, in H 25 % S. SCHNEIDER. — Cl und Br wirken wie auf Buntkupfererz (vgl. S. 1336). Kaltes S_2Cl_2 zersetzt. E. F. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **20**, (1898) 289). — Der S wird quantitativ oxydiert beim Aufschütten auf geschmolzenes KOH in einer anodischen Ni-Schale. E. F. SMITH (*Chem. N.* **59**, 293; *J. B.* **1889**, 2333). Die Oxydation (auch von beigemengtem As) erfolgt durch Schmelzen mit einem Gemisch aus 10 T. Na_2O_2, 0.5 T. $KClO_3$ und 0.5 T. Benzoesäure. PARR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 764). Erhitzen mit KNO_3 gibt Cu, zuweilen Fe. MATUSCHEK (*Chem. Ztg.* **29**, (1905) 511). Wird durch schwaches Erhitzen mit der vierfachen Menge eines Gemisches aus 3 T. $Na_2S_2O_8$ und 1 T. NH_4NO_3 aufgeschlossen. BOUCHER (*Bull. soc. chim.* [3] **29**, (1903) 933). — Gibt bei Dunkelrotglut in CO_2 mit Ferrum reductum FeS. TREADWELL (*Ber.* **24**, (1891) 1937). Schliffe werden durch sd. konz. KOH stark dunkel und matt. LEMBERG (*Z. d. geol. Ges.* **52**, (1900) 493). Verhält sich als Anode und als Kathode wie Buntkupfererz. Vgl. S. 1336. — Säuren greifen weniger als den Bleiglanz an. BOUCHER. Wird energisch oxydiert durch vom elektrischen Strom gespaltene starke HNO_3. GASPARINI (*Gazz. chim. ital.* **37**, (1907) II, 426; *C.-B.* **1908**, I, 554). Sd. konz. HCl und HNO_3, D. 1.2, greifen langsam und schwach an. SCHNEIDER. Wird von HCl langsam unter B. von Covellin angegriffen; ist ziemlich widerstandsfähig gegen HNO_3. Stellt man den Kupferkies auf Zn in verd. HCl, so überzieht er sich unter Entw. von H_2S sofort mit einer schwarzen Haut, unter der sich allmählich unter fortgesetzter Entw. von H_2S eine Lage von Cu bildet; nach 24 Stdn. entsteht ein hellbrauner Ueberzug von basischen Eisensalzen (Diagnose durch Mikroelektrolyse). Die im Anfang entstehende Lsg. enthält $FeCl_2$ und Spuren von Kupfer. BEIJERINCK. Entwickelt in Berührung mit Zn-Amalgam mit verd. H_2SO_4 langsam und bald nachlassend H_2S. CASAMAJOR (*Chem. N.* **44**, (1881) 44). — Wss. SO_2 entzieht Fe als $FeSO_4$; Lsg. von $CuSO_4$ verliert unter Reduktion Cu, das den Chalkopyrit anreichert; das Gemisch von $CuSO_4$ und SO_2 gibt beide Rkk., wobei mehr $FeSO_4$ als durch SO_2 allein gebildet wird. TH. T. READ (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **37**, (1907) 301). Die Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ setzt langsam oder bei feinster Zerkleinerung um, schnell und bequemer nach oxydierenden Rösten bei 450° bis 480°, THOMAS, nach Rösten zu CuO. THOMPSON. Vgl. a. Darst. des Cu (I'', a'''', β), S. 605 u. 606. Die Lsg. von 4 Mol. $FeCl_3$ bildet beim Erhitzen aus 1 Mol. fein gepulvertem Kupferkies 5 Mol. $FeCl_2$, 1 Mol. $CuCl_2$ und 2 At. Schwefel. CAMMERER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **50** (1891) 282). Setzt sich mit der Lsg. von $Hg(CN)_2$ in wss. NH_3 um F. W. SCHMIDT (*Ber.* **27**, (1894) 1627). Schwefelsaure Lsg. von Ag_2SO_4 färbt bei 50° rotviolett; bedeckt sich bei Ggw. von Kupferglanz mit Ag. Alkal. Bromlauge färbt bronzebraun, gibt später einen Ueberzug von CuO und Fe_2O_3. Essigsaure Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ gibt braunes Ferrocyanid, später Berlinerblau. LEMBERG (*Z. d. geol. Ges.* **46**, (1894) 794). Aus sehr verd. Lsg. von $AuCl_3$ wird durch Kupferkies schnell das Au völlig gefällt. GLADKOV (*Berg- und hüttenm. Ztg.* **58**, (1899) 497).

Zusammensetzung. — Der Gehalt an Cu sinkt vereinzelt bis 16 % und steigt bis 37 %. Kupferkies enthält zuweilen etwas Ag, Pb, As; solcher aus Sudbury führt nach DICKSON (*Am.*

J. sci. (*Sill.*) [4] **15**, (1903) 137) Pt als $PtAs_2$ (Sperrylit). *Analysen*: H. ROSE; PHILLIPS (*Ann. Phil.* **3**, (1814) 296); HARTWALL (*Ann. Phil.* [2] **8**, (1824) 155; LEONHARD (*Handb.* 646); BERTHIER, MALAGUTI u. DUROCHER (*Ann. Min.* [4] **17**, (1850) 229); FORBES (*Edinb. phil. J.* **50**, (1851) 278); BECHI (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **14**, (1852) 61); J. L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **20**, (1855) 249); STÖLTING, BARGUN (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **20**, (1861) 281); JOY (*Dana's Miner.* **1868**, 66); LE BLANC bei D'ACHIARDI (*Miner. Tosc.* 2, (1873) 304); PILIDE (*Verh. geol. Reichsanst.* **1876**, 211); MICHELL bei COLLINS (*Miner. Cornw.* **1876**, 28); RAIMONDI (*Miner. Pér.* **1878**, 105) bei HINTZE (*Handb.* **1**, 954); DOMEYKO (*Ann. Min.* [3] **18**, (1840) 82); FLIGHT bei FLETCHER (*Phil. Mag.* [5] **14**, (1882) 276; *Z. Kryst.* **7**, (1883) 321); SOUBEIRAN (*Ann. Min.* [8] **1**, (1882) 433); BLOUNT (*J. Chem. Soc.* **47**, (1886) 593); HAEGE (*Miner. Sieg.* **1887**, 40); KALECSINSZKY (*Földt. Közl.* **13**, (1883) 55; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 537); JANNASCH (*J. prakt. Chem.* [2] **41**, (1890) 566); LASPEYRES (*Z. Kryst.* **20**, (1892) 530); FRENZEL bei HINTZE (*Handb.* **1**, (1901) 954).

	Berechnet von SCHNEIDER.	Künstlich. SÉNARMONT.				SCHNEIDER.			Natürlich. FRENZEL.
Fe	30.54	31.0	30.8	30.6	30.20	30.39	30.06	30.50	30.59
Cu	34.57	33.9	34.0	34.2	34.75	34.21	34.62	34.36	34.30
S	34.89	34.2	35.0	35.5	34.22	34.07	34.40	34.42	34.82
								Unl.	0.20
$FeCuS_2$	100.00	99.1	99.8	100.3	99.17	98.67	99.08	99.28	99.91

Die Analysen sind von drei Prodd., die mit verschiedenem Verhältnis von $CuCl_2$ zu $FeCl_2$ dargestellt wurden. SÉNARMONT. — Der innere Kern der Kristalle enthält noch Spuren von K_2S,Fe_2S_3. SCHNEIDER.

g) Fe_2CuS_3. — Natürlich als *Cubanit.* — Nach SCHNEIDER (*J. prakt. Chem.* [2] **52**, (1895) 556) $3FeS,FeS_2,Cu_2S$, nach RAMMELSBERG (*Mineralchem.* 2. Suppl. **1845**, 40) und KENNGOTT (*Miner. Unterss., Breslau* **1849**, 20; *Uebers. miner. Forsch.* **1844/49**, 236) ein an Fe reiches oder an Cu_2S armes Buntkupfererz. — Anscheinend regulär und würfelig spaltbar. Meist derb. Metallglänzend. Bronze- bis messinggelb. D. 4.0. $AgNO_3$ zers. teilweise zu $2Cu(NO_3)_2$ und $3Fe(NO_3)_2$. SCHNEIDER. Vgl. a. SJÖGREN (*Z. Kryst.* **7**, (1883) 116). — Mit 22.69 % bis 24.68 % Cu, ber. 23.35. BREITHAUPT (*Pogg.* **59**, (1843) 325; **61**, (1844) 675); SCHEIDHAUER (*Pogg.* **64**, (1845) 280); CARLIN, BRODIN u. LINDSTRÖM bei CLEVE (*Geol. För. Förh., Stockholm* **1**, (1873) 105; *N. Jahrb. Miner.* **1873**, 90).

h) Fe_2CuS_4. — Natürlich als *Barracanit* oder *Cupropyrit.* — Dem vorigen sehr ähnlich. Mit 18.23 % bis 21.05 % Cu (ber. 20.89). J. L. SMITH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **18**, (1854) 381); EASTWICK, MAGEE u. STEVENS bei BOOTH (*Dana's Miner.* **1854**, 68).

i) Fe_3CuS_4 (oder Fe_2CuS_3?). *Bzw.* Fe_6S_7,Cu_2S (oder Fe_4S_5,Cu_2S). — Der *Chalmersit* ist rhombisch holoedrisch. Nadelartige Prismen. Namentlich (100), (110), (010), (001), (111), (011). 0.5734 : 1 : 0.9649. Fast stets Zwillinge, Drillinge oder Zwillingsstöcke. Nicht spaltbar. Bruch muschlig. Härte 3.5. D. 4.68. Speis- bis bronzegelb, oft bunt angelaufen, metallglänzend. Stark magnetisch. Gef. 17.04 % Cu, 46.95 Fe, 35.30 S. HUSSAK (*C.-B. Miner.* **1902**, 69; *C.-B.* **1902**, I, 680). FLORENCE fand 43.13 % Fe, 22.27 Cu, 35.11 S. HUSSAK (*C.-B. Miner.* **1906**, 332; *C.-B.* **1906**, II, 268).

k) Fe_4CuS_6. — Natürlich als *Chalkopyrrhotin.* — Dieser wird von GROTH als Ferrocuprisalz der Säure $Fe(SH)_3$, von BLOMSTRAND (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Handl.* **27**, (1870) 23) als $2FeS, Fe_2S_3, CuS$, von RAMMELSBERG (*Mineralchem.* **1895**, 33) als $2FeS, 4Fe_2S_3, Cu_2S$ aufgefaßt. — Derb. Wie Pyrit, aber braunstichiger gefärbt. D. 4.28. Härte über 3 bis 4. Hat 48.22 % Fe, 12.98 Cu, 38.16 S, 0.74 Unl. BLOMSTRAND.

l) Fe_5CuS_9? — *Weisskupfererz* von Halsbrücke bei Freiberg hat 40.47 % Fe, 10.75 Cu, 2.61 Co, 44.83 Schwefel. FRENZEL (*N. Jahrb. Miner.* **1873**, 785).

B. *Ferrocuprisulfate.* — Im Handel als *Adler-*, *Admonter-*, *Bouxwiller-*, *Salzburger* oder *Baireuther Vitriol.* Zum Teil erhalten durch Auflösen von Cu in der freie Säure enthaltenden Vitriollauge, die durch Auslaugen des verwitterten Strahlkieses gewonnen wird.

a) *Allgemeines.* — $CuSO_4,5H_2O$ bildet mit $FeSO_4,7H_2O$ zwei Arten von *Mischkristallen*: monokline blaß-grünlichblaue Pseudorhomboeder bei 0 bis 53.17 % $CuSO_4,7H_2O$ und trikline flache sehr schiefwinklige reinblaue Kristalle bei 94.88 % bis 100 % $CuSO_4,5H_2O$. Es kommen keine isolierten Doppelsalze nach einfachen Verhältnissen vor. Der Grenzwert der monoklinen Mischungsreihe mit 53.17 % $CuSO_4,7H_2O$ und 46.83 $FeSO_4,7H_2O$ steht nicht weit von $FeSO_4,7H_2O,CuSO_4,7H_2O$, das 50.67 % $CuSO_4,7H_2O$ verlangt. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 562). Die dem Ursprunge am nächsten liegenden Teile der sich schneidenden Löslichkeitsisothermen von $CuSO_4,5H_2O$ und $FeSO_4,5H_2O$ einerseits, $CuSO_4,7H_2O$ und $FeSO_4,7H_2O$ andrerseits sind die stabilsten. STORTENBEKER (*Z. physik. Chem.* **17**, (1895) 647). — Die Kristalle haben bei 9 % $FeSO_4,7H_2O$ und mehr die Gestalt dieser Verb., bei weniger die des $CuSO_4.5H_2O$. BEUDANT (*Ann. Chim. Phys.* **4**, (1817) 12, 72; **7**, (1818)

399; **14**, (1820) 326). Diese Beobachtung ist offenbar nicht richtig. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 565). Sie haben gewöhnlich die Form des $FeSO_4,7H_2O$ (und enthalten dann 7 Mol. H_2O auf 1 Mol. SO_3, MITSCHERLICH); erst bei 18 At. Cu auf 1 At. Fe die Form des $CuSO_4,5H_2O$ und 5 Mol. H_2O. RAMMELSBERG (*Pogg.* **91**, 321; *J. B.* **1854**, 14). Die Kristalle von der Form des $CuSO_4,5H_2O$ haben wenigstens 8 Mol. CuO auf 1 Mol. FeO; beim Uebergang aus dieser Form in die des $FeSO_4,7H_2O$ springt der Gehalt an FeO von 2.8% auf 11.9%. Beim Umkristallisieren ändert sich die Zus. der Mischkristalle. WELTZIEN (*Ann.* **91**, 293; *J. B.* **1854**, 15, 16). — Uebersättigte Lsgg. von $CuSO_4$ und $FeSO_4$ geben bei Impfung mit der betreffenden Kristallform, wenn die Menge des $FeSO_4$ weniger als ein Drittel des Gemisches beträgt, trikline Pentahydrate leichter als monokline Heptahydrate. Bei 2.5 T. Cu : 1 T. Fe können beide Typen unbegrenzt lange nebeneinander existieren, wenn die Fll. etwas konz. sind; verdünnt man allmählich, so wird ein Punkt erreicht, bei dem das Pentahydrat völlig zerstört wird; dagegen scheidet es sich von selbst (ohne Impfung) aus konz. Lsgg. aus. Bei 2 T. Cu : 1 T. Fe sind beide Typen bei 16°, selbst in verd. Lsgg., fast gleich beständig. Bei 7 T. Cu : 5 T. Fe ist das monokline Salz beständiger als das trikline; aber in etwas konz. Lsgg. existieren sie nebeneinander. Bei 1 T. Cu : 1 T. Fe herrscht das monokline Salz vor und scheidet sich leicht von selbst ab. LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, (1869) 282). — Aeltere Beobachtungen über das Zusammenkristallisieren der beiden Sulfate: BASILIUS VALENTINUS bei KOPP (*Gesch. d. Chemie, Braunschweig* **1847**, IV, 170), HENCKEL (*Pyritologie* **1725**, 418, 854); ROMÉ DE L'ISLE (*Essai de cristallographie* **1772**, 67); MENNET (*Traité de vitriolisation*, préface V); LEBLANC (*Observ. et Mém. de Phys.* **31**, 96; *J. Phys.* **55**, (1802) 313); BERNHARDI (*Gehl.* [2] 8, (1810) 384); WOLLASTON (*Ann. Phil.* **11**, (1818) 283); WOHLWILL (*Isomorphe Misch. d. selens. Salze, Göttingen* **1860**, 25).

Nimmt man bei der Darst. gemäß d, α) 90 g $CuSO_4,5H_2O$ und 200 g $FeSO_4,7H_2O$, 300 ccm W. und 250 ccm H_2SO_4, so erhält man ein ähnliches, vielleicht etwas helleres Salz mit 24.89% Fe, 8.15 Cu, 56.33 SO_4, 10.63 H_2O (aus der Differenz), also dem Verhältnis 45 : 13 : 59 : 59. — Bei 180 g $CuSO_4,5H_2O$ erhällt man ein gelblichbraunes Salz, das vielleicht etwas $CuSO_4,2H_2O$ einschließt, mit 16.31% Fe, 18.40 Cu, 50.34 SO_4, 14,95 H_2O (aus der Differenz), also dem Verhältnis 29 : 29 : 52 : 83. — 90 g $CuSO_4,5H_2O$, 100 g $FeSO_4,7H_2O$, 100 g $(NH_4)_2SO_4$, 300 ccm W. und 250 ccm H_2SO_4 geben 46 g (statt vorher 79 g) eines helleren Prod. aus größeren Kristallen mit 19.89% Fe, 14.42 Cu, 56.69 SO_4, 9.0 H_2O (aus der Differenz), also dem Verhältnis 36 : 23 : 59 : 50. SCOTT (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 565).

b) $2FeSO_4,3CuSO_4,35H_2O$. — Der *Pisanit* bildet hellblaue glasglänzende stalaktitische Kristalle von der Form des $FeSO_4,7H_2O$. Gef. 10.98% FeO, 15.56 CuO, 29.90 SO_3, 43.56 H_2O. PISANI (*Compt. rend.* 48, (1859) 807). War wohl inhomogen. RETGERS. Ist kupferhaltiges $FeSO_4,7H_2O$. DES CLOIZEAUX (*Nouv. Récherches*, 157). — Auf eine andere Zus. deuten die von C. HINTZE (*Z. Kryst.* 2, (1878) 309) gef. Werte: 10.07% CuO, 28.48 SO_3. Vgl. auch unter d, β).

c) $FeSO_4,CuSO_4,2H_2O$. — Wird aus den stark konz. Lsgg. der Bestandteile durch einen großen Ueberschuß von konz. H_2SO_4 in der Kälte in ziegelroten kleinen Kristallen gefällt. — Wird beim Erhitzen violett und unter Beibehaltung der kristallinischen Form wasserfrei. ÉTARD (*Compt. rend.* 87, (1878) 604).

d) $2FeSO_4,CuSO_4,xH_2O$. α) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man setzt zu der Lsg. von 90 g $CuSO_4,5H_2O$ die von 100 g $FeSO_4,7H_2O$ in 200 ccm W., filtriert, fügt 130 ccm starke H_2SO_4 zu, wäscht den Nd. zwei- bis dreimal schnell mit verd. H_2SO_4 (1 : 1 Vol.), abs. A., einem Gemisch von abs. A. und trocknem Ae., mit Ae. und trocknet über H_2SO_4 in der Luftleere. — Gelbbraune Kristalle, u. Mk. homogen, wohl definiert beim Anschießen aus der h. vom Nd. abgegossenen Lsg. Nicht hygroskopisch unter gewöhnlichen Verhältnissen. Aus h. mit W. gesättigter Atmosphäre wird W., zuerst stellenweise, aufgenommen. — Gef. 22.20% Fe, 11.68 Cu, 55.75 SO_4, so daß Fe : Cu : SO_4 : H_2O = 3965 : 1838 : 5803 : 5756. SCOTT.

β) *Mit* 21 *Mol.* H_2O. — Wie $2CoSO_4,CuSO_4,21H_2O$. Mit diesem isomorph, da letzteres in der Lsg. fortwächst. VON HAUER. — *Pisanit* aus Kalifornien hat diese Formel. Gef. nach Abzug von 6% Unlöslichem: 18.85% FeO, 7.56 CuO, 30.74 SO_3, 45.85 H_2O. SCHALLER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **17**, (1904) 191). Vgl. a. SCHALLER (*U. St. Geol. Survey, Bull.* **262**, 121; *C.-B.* **1907**, II, 729).

e) $3FeSO_4,CuSO_4,28H_2O$. — *Vitriol von Bouxwiller.* — Aus dem Gemisch von 1 Mol. $CuSO_4,5H_2O$ mit 3 Mol. $FeSO_4,7H_2O$. Lefort (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 97; *J. B.* **1847/48**, 445). Von der Form des $FeSO_4,7H_2O$, aber mit sehr einfachen Kombinationen. Nicklès (*Ann. Chim. Phys.* [3] 23, 104; *J. B.* **1847/48**, 445). — Verwittert leicht an der Luft, verliert neben H_2SO_4 17.62 % H_2O (ber. für 12 Mol. 18.3). Fängt bei 100° an, in seinem Kristallwasser zu schmelzen und verliert bei 100° bis 120° 38.03 % H_2O (ber. für 24 Mol. 38.59). Der Rest des H_2O geht erst über 300° fort. — 100 T. W. lösen bei 7° 75 T. Salz, kochendes mehr. Lefort.

d, β)	Berechnet von Jörgensen.		v. Hauer.
2FeO	144	17.11	15.16
CuO	79.5	9.43	
$3SO_3$	240	28.52	28.50
$21H_2O$	378	44.92	
$2FeSO_4,CuSO_4,21H_2O$	841.5	100.00	

e)	Berechnet von Jörgensen.		Lefort. Mittel.
3FeO	216	19.29	18.43
CuO	79.5	7.11	7.61
$4SO_3$	320	28.58	29.38
$28H_2O$	504	45.02	45.12
$3FeSO_4,CuSO_4,28H_2O$	1119.5	100.00	100.00

Aeltere Analysen solcher gemischter Vitriole: Ficinus (*Kastn. Arch.* **10**, (1826) 484); Heeren (*J. prakt. Chem.* **11**, (1837) 378).

C. *Mischkristalle von $(NH_4)_2SO_4,FeSO_4$ und $CuSO_4$.* — $2(NH_4)_2SO_4,FeSO_4,CuSO_4,12H_2O$ entsteht bei freiwilligem Verdunsten der Lsgg. der einzelnen Salze in einer sauerstofffreien Atmosphäre. — Hellblaue große monoklinische Säulen und Tafeln mit einem Stich ins Grüne. Färbt sich an der Luft allmählich grün, zuletzt gelb; löst sich unverändert in ausgekochtem W.; bei längerem Stehen an der Luft fällt basisches Ferrisalz nieder. — Gef. 13.14 % $(NH_4)_2O$, 9.10 FeO, 10.01 CuO, 40.47 SO_3, 27.28 H_2O (ber. 13.14, 9.01, 10.04, 40.43, 27.28). Vohl (*Ann.* **94**, 61; *C.-B.* **1855**, 308).

V. Kupfer, Eisen und Selen. *Ferrocuprisulfatselenat.* — Kristallisiert in der Form des $FeSO_4,7H_2O$, wenn wenigstens gleiche Teile $FeSO_4$ und $CuSeO_4$ vorhanden sind, bei Ueberschuß des letzteren Salzes nicht in dieser Form. Das analysierte Gemisch enthielt 15.61 % FeO, 10.35 CuO, 17.66 SO_3, 14.05 SeO_3 (ber. für $3FeSO_4,2CuSeO_4,35H_2O$: 14.46, 10.61, 16.01, 16.93). Wohlwill (*Isomorphe Misch. selens. Salze, Göttingen* **1860**, 42).

VI. Kupfer, Eisen und Phosphor. *Basisches Ferricupriphosphat.* — *Andrewsit* bildet dunkelgrüne kugelige Aggregate von strahlig-faseriger Struktur. D. 3.475. Gef. 44.64 % Fe_2O_3, 7.11 FeO, 10.86 CuO, 26.09 P_2O_5, 8.79 H_2O; außerdem 0.09 % CaO, 0.91 Al_2O_3, 0.60 MnO, 0.49 SiO_2; Summe 99.58 %. — *Chalkosiderit* bildet hellgrüne trikline Kristalle. D. 3.108. Gef. 42.81 % Fe_2O_3, 8.15 CuO, 29.93 P_2O_5, 15.00 H_2O; außerdem 4.45 Al_2O_3, Spur U_2O_3, 0.61 As_2O_5; Summe 100.95. Maskelyne (*J. Chem. Soc.* [2] **13**, 586; *J. B.* **1875**, 1236). Die Analysen sind von Flight.

VII. Boreisenkupfer. — Man erhitzt stark ein Gemenge von Cu, Fe_2O_3, Borsäure und Holzkohle. Hall (*Am. P.* 570014; *J. B.* **1896**, 524).

VIII. Kupfer, Eisen und Kohlenstoff. — *Uebersicht:* A. *Kohlenstoff-Kupfereisen*, S. 1342. — B. *Ferricuprotartrat*, S. 1343. — C. *Eisenkupfercyanide.* a) Allgemeines, S. 1343. — b) Eisencuprocyanide, S. 1343. — c) Ferrocuprocupricyanid, S. 1343. — d) Eisencupricyanide. α) Cupriferrocyanid, S. 1344. — β) Cupriferricyanid, S. 1347. — D. *Oxycupriferrocyanid*, S. 1348. — E. *Eisenkupfercyanid-Ammoniake*, S. 1348. — F. *Ammoniumkupferferrocyanide*, S. 1349. — G. *Nitroprussidkupfer*, S. 1350. — H. *Cuprikarbonylferrocyanid*, S. 1350.

A. *Kohlenstoff-Kupfereisen.* — Vgl. a. I), S. 1331. — Kohlenstoff setzt die Löslichkeit des Cu im geschmolzenen Fe stark herab. Mushet; Stead; H. Wedding u. W. Müller. Infolgedessen löst Stahl mit 1 % C höchstens 10 % Kupfer. Breuil. Während an C armes Schmiedeisen mehr als die gleiche Menge Cu löst, nimmt Stahl weniger auf, weißes Gußeisen höchstens 5 %, graues Gußeisen beinahe nichts. Mushet. Von grauem Hämatitroheisen (mit 3 % Si) mit 3.4 % C werden höchstens 7.5 %, von Stahl mit 1 % C höchstens 15 % Cu aufgenommen. In fast allen Fällen bleibt ein Teil des Cu in Kugeln (um so mehr je schneller die Abkühlung ist) suspendiert, so daß in Lsg. wahrscheinlich nicht über 7 % Cu beim Stahl sind. Stead. Stahl legiert sich mit 5 % Cu, wahrscheinlich nicht mit 10 %. Lingwood Garison (*J. Franklin Inst.*, Aug. **1891**). Stahl mit 3.4 % Cu läßt beim Lösen in HCl oder wss. Ammoniumsalz und sorgfältig neutralisiertem H_2O_2 u. Mk. feine Kupferfäserchen erkennen. Von Jüptner. — Bei Zusatz von

Cu zu Stahl mit 1.05 % C und Holzkohlenroheisen mit 4.02 % C wird der Erstarrungspunkt des Fe nicht verschoben und das Kleingefüge nicht prinzipiell geändert. Läßt man eine mit Cu versetzte Schmelze des Roheisens bei 1300° 12 Stdn. lang stehen, so scheidet sich Cu fast gänzlich, unten völlig eisenfrei ab, während der Gehalt des Fe an C konstant bleibt. Im Gefügebild erscheint das Cu im Zementit. PFEIFFER. Die geschmolzene homogene Legierung mit gleichen Teilen Fe und Cu nimmt durch Umschmelzen bei Weißglut C auf und trennt sich dann in zwei fl. Schichten, von denen die eine 10 % Cu und 2 % C und die schwerere 10 % Fe und 0.08 % C enthält. Das Cu scheint im Gußeisen nicht den C zu binden oder seine Abscheidung als Graphit zu veranlassen. Im Stahl verzögert Cu die B. von Perlit und vermehrt bei schneller Abkühlung die Menge der diffusen Carbide. STEAD. — Cu macht den Stahl schlechter, FARADAY u. STODART; bei mehr als 2 % spröde. BRÉANT. Vgl. a. S. 672 und oben unter I). Bis 4 % Cu bleibt der Stahl walzbar. BREUIL. 0.62 % Cu vermehren nur bei hartem Stahl (mit 1 % C) die Brüchigkeit, besonders nach dem Abschrecken, nicht die von weichem (mit 0.09 % C). DILLNER (*Kungl. Tekn. Högskalans Materialprofningsanst.; J. Ir. Steel Inst.* 74, (1907) 67). Der wachsende Gehalt an Cu beeinträchtigt bei Stahl mit 1 % C weniger die Weichheit und Zugfestigkeit als bei kohlenstoffärmerem Stahl, bei 1 % C hindern 10 % Cu die Bearbeitbarkeit nicht. BREUIL. — Der elektrische Widerstand von Stahl wird durch Zusatz von Cu erhöht, DILLNER, nur bis zu einem gewissen Punkte, FRIC (*J. Ir. Steel Inst.* 74, (1907) 68), und zwar beträgt der spez. Widerstand in Mikrohm/qcm:

	% Cu	0.0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	10.0
Stahl mit	0.15 % C	13.81	15.06	16.69	17.46		16.71	
	0.35 % C	16.95	17.69	18.78	19.01		17.76	
	0.7 % C	20.55	22.03	21.13		20.90		19.81
	1 % C	22.58	24.86	24.72		24.24		

— Verd. H_2SO_4 greift an, um so weniger, je größer der Gehalt des Stahls an Cu ist, mehr mit steigender Verdünnung, gegossene Stücke viel schneller als gewalzte. WILLIAMS (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 52, (1904) 559); SCHNEIDER (*Z. österr. Ing.- u. Archit.-Ver.* 1906); BREUIL. Gewalzter Stahl mit 0.5 % bis 4 % Cu bedeckt sich durch die Einw. von verd. H_2SO_4 (1 : 1) mit tiefrötlichbrauner Patina, die um so fester haftet, je höher der Gehalt des Stahls an C und an Cu ist. BREUIL.

B. *Ferricuprotartrat.* $FeCu_4H_9C_{12}O_{19}$ (?). — Fügt man langsam verd. Lsg. von $FeCl_3$ zu wss. Alkalicuprotartrat, so wird die Fl. grün und läßt dann einen hellgrünen Nd. fallen. Er löst sich im Ueberschuß zu einer gelben Lsg., die beim Stehen schnell einen reichlichen gelben Nd. absetzt. MASSON u. STEELE (*J. Chem. Soc.* 75, (1899) 731).

C. *Eisenkupfercyanide.* a) *Allgemeines.* — KCN,CuCN gibt mit Ferrosalzen einen grüngelben, ITTNER (*Beiträge z. Gesch. d. Blausäure, Freiburg u. Konstanz* 1809), weißen Nd., der sich an der Luft gelb, auf der Oberfläche gelbgrün färbt. RAMMELSBERG (*Pogg.* 42, (1837) 124). Säuren lösen aus ihm das CuCN, während $Fe(CN)_2$ zurückbleibt. — 3KCN,CuCN gibt einen gelben, sich an der Luft grünlich färbenden, RAMMELSBERG, weißen Nd. F. u. E. RODGERS (*Phil. Mag. J.* 4, (1833) 96). In oxydfreiem $FeSO_4$ erfolgt keine Fällung. GMELIN (*Handb. org. Chem.* 4. Aufl. 1, (1848) 406).

b) *Eisencuprocyanide.* α) *Cuproferrocyanid.* $Cu_4Fe(CN)_6$ (?). — In HCl-Lsg. von CuCl gibt $K_4Fe(CN)_6$ weiße Flocken, die sich durch Luft oder wss. Cl unter B. von d) purpurrot färben. PROUST (*Ann. Chim.* 60, (1806) 185). Der Nd. färbt sich in wss. NH_3 grau und löst sich dann; unl. in NH_4-Salzen. WITTSTEIN (*Repert.* 63, (1833) 314). — Durch Zers. von $K_2Cu_2Fe(CN)_6$ durch Säuren [vgl. S. 1352] im Anfange. C. SCHULZ.

β) *Cuproferrocyanid-Cyanwasserstoff.* $Cu_2H_2Fe(CN)_6$. — Läßt sich nicht darstellen. Digeriert man das Kaliumsalz längere Zeit mit überschüssiger Lsg. von Bleizucker und behandelt den schwarzbraunen Nd. mit H_2S, so fällt Cu völlig aus. C. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* 68, (1856) 275).

γ) *Cuproferricyanid.* $Cu_6Fe(CN)_9$ (?). — Aus HCl-Lsg. von CuCl durch $K_3Fe(CN)_6$. Der rotbraune Nd. löst sich sogleich in wss. NH_3, nicht in NH_4-Salzen. WITTSTEIN.

c) *Ferrocuprocupricyanid.* $3Fe(CN)_2,4CuCN,2Cu(CN)_2,2H_2O$. — Man löst 3 Mol. $CuSO_4$ und 1 Mol. $FeSO_4$ in W., verd. ziemlich stark und versetzt mit so viel $K_4Fe(CN)_6$, daß ein Teil der Fl. noch unzers. bleibt, das Filtrat

also noch bläulich ist und trocknet. Der voluminöse Nd. ist schwer zu waschen. Die Mutterlauge gibt mit $K_4Fe(CN)_6$ anfangs noch denselben Nd., später rotbraunes $Cu_2Fe(CN)_6$. — Tiefschwarze vollkommen amorphe M. von stark glänzendem Bruch. An der Luft und bei wenig erhöhter Temp. unverändert. Verliert bei etwas stärkerem Erwärmen anfangs W., zers. sich bei der trocknen Dest. von 130° an zu NH_4CN, $(NH_4)_2CO_3$, H_2O, N, CN, Cu, Fe, C; beim Erhitzen an der Luft entsteht HCN, CN, Fe_2O_3, CuO, Cu_2O. — Unl. in W., A., Ae. Sd. W. zers. teilweise unter Abscheidung von Cu. Verd. H_2SO_4, HCl, HNO_3 greifen nicht an. Konz. H_2SO_4 gibt einen im Ueberschuß löslichen Kleister, aus dem viel W. die Verb. zurückbildet. Konz. HCl und HNO_3 zers. unter B. eines hellgrünen Nd.; ebenso Cl, das beim Einleiten in die wss. Suspension Cyanchlorid entwickelt. H_2S scheidet aus der wss. Aufschlämmung $H_4Fe(CN)_6$ ab. KOH löst $K_4Fe(CN)_6$ und läßt Cu_2O und CuO zurück. Lsg. von Oxalsäure greift nicht an. C. Schulz.

		Schulz.	
Fe	17.00	16.81	16.96
Cu	38.87	36.12 [2])	39.07
CN	38.84 [1])	36.29	36.49
H_2O	7.29	7.50	8.20
$3Fe(CN)_2,4CuCN,2Cu(CN)_2,2H_2O$	102.00 [?]	96.72 [?]	100.72

1) Muß wohl 36.84 heißen, da im Original 100.00 addiert ist; 2) wohl Druckfehler für 39.12, da im Original 99.72 addiert ist. P.

d) *Eisencupricyanide.* α) *Cupriferrocyanid.* $Cu_2Fe(CN)_6,xH_2O$. α^1) *Gewöhnliches. — Hatchetts Braun.* Vgl. a. S. 779. — 1. Man fällt die Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ oder $CuSO_4$ durch $H_4Fe(CN)_6$ und trocknet über H_2SO_4. Rammelsberg (*Pogg.* **74**, (1848) 65); Messner (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 368). — 2. Man fällt Ueberschuß von Cuprisalzen durch $K_4Fe(CN)_6$. Ueber die Zus. des Nd. siehe unten. 0.422 g $K_4Fe(CN)_6$ werden durch 0.498 g $CuSO_4,5H_2O$ oder 0.338 g $CuCl_2,2H_2O$ völlig zersetzt. Wyrouboff (*Bull. soc. chim.* [2] **14**, (1870) 146). Konz. Lsgg. gestehen beim Umrühren zu einem Brei, verdünntere geben dicke Flocken, stark verd. Rotfärbung. Die komplexe Verb. fällt je nach den Bedingungen aus oder bleibt in kolloidaler Lsg. Duclaux (*Recherches sur les subst. colloid., Thèse, Paris; Compt. rend.* **138**, 144; *J. B.* **1904**, 101). S. a. unter α^2). Für die Zus. des Nd. ist es gleichgültig, ob man das $K_4Fe(CN)_6$ langsam zur Cuprisalzlösung gibt, oder umgekehrt verfährt, oder beide Lsgg. zusammen schnell in ein drittes Gefäß gießt, oder ob man bei verschiedenen Tempp. arbeitet. Rauter (*Z. angew. Chem.* 1895, 315). Eine mit etwas Essigsäure versetzte Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ gibt bei der Tüpfelmethode mit $K_4Fe(CN)_6$ scharfe Ränder. C. Luckow (*Chem. Ztg.* **15**, (1891) 1492). — 3. Ammoniakalische Kupferlösung läßt sich auch bei Ggw. von Ammoniumtartrat durch $K_4Fe(CN)_6$ fällen. Guyard (*Bull. soc. chim.* [2] **31**, 436; *J. B.* **1879**, 324). — 4. In einer mit NaCl versetzten Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ wird Cu schnell braun gefärbt; nach langer Zeit, schnell beim Umwickeln mit einem Pt-Draht, entstehen lange braune drahtförmige Ausblühungen von $Cu_2Fe(CN)_6$. Krefting (*Chem. Ind.* **31**, (1898) 509). — 5. Aus $K_3Fe(CN)_6$ bei Ggw. von $FeSO_4$ durch $CuSO_4$. Parker (*Chem. N.* **22**, (1870) 313). — 6. Entsteht neben KCN,CuCN bei Einw. von $K_4Fe(CN)_6$ auf CuCN. Bergmann (*Engl. P.* 4095 (1900)).

Braunroter Nd. Rammelsberg. Mahagonibraun. Houston (*Chem. N.* **24**, (1871) 177). Die Farbe geht ins Rote, wenn die Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ überschüssig ist, namentlich beim Kochen. Messner. Sehr voluminös, gelatiniert schon in 0.1 n. Lsgg. Ruoss (*Z. anal. Chem.* **37**, (1898) 426). Nach (1) dunkler und mehr gallertartig als nach (2); aus konz. Lsgg. durchsichtige, fast farblose Gallerte, die sich bei Zusatz von W. färbt. Th. Graham (*Phil. Trans.* **1861**, 183; *Ann.* **121**, (1862) 48). S. a. unter α^2). Nach (4) drahtförmig. Krefting. — Zeigt beim Schrumpfen vorübergehende Doppelbrechung, außen negativ, innen positiv. Quincke (*Ber. Berl. Akad.* **1904**, 258; *Ann. Phys.* [4] **14**, 849;

J. B. **1904**, 106). — Leitet trocken metallisch. Brown (*Phil. Mag.* [5] **33**, (1891) 82). — Wird beim Erhitzen bräunlichschwarz, bei Abkühlung wieder langsam mahagonibraun. Houston. Bleibt bei gelindem Erhitzen wasserhaltig; gibt bei starkem H_2O und NH_4CN ab, Vauquelin (*Ann. Chim. Phys.* **9**, (1818) 120; *Schw.* 25, (1819) 60); außerdem $(NH_4)_2CO_3$ und Stickstoff. Berzelius. Bei 130° bis 150° tritt schon Zers. ein, ohne daß das W. völlig entfernt ist. Rammelsberg. Der Glührückstand erglimmt bei starkem Erhitzen in der Retorte und scheint dann aus 1 Mol. FeC_3 und 2 Mol. CuC zu bestehen. Berzelius. — Unl. in Wasser. Bette (*Ann.* **23**, (1837) 117). Unl. in fl. NH_3. Gore (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140). — KOH zers. in $K_4Fe(CN)_6$ und $Cu(OH)_2$. Ittner. Die Umsetzung durch sd. wss. NaOH ist quantitativ; ein Teil des $Cu(OH)_2$ wird von überschüssigem NaOH gelöst. Leuba (*Ann. Chim. anal. appl.* **10**, 218; *C.-B.* **1905**, II, 518). — Säuren und Ammoniumsalzlösungen zers. nicht. Bette. Unl. in verd. Säuren, so daß auf diese Weise Cu von U getrennt werden kann. Kern (*Chem. N.* **33**, (1876) 5). Konz. H_2SO_4, die wenig löst, färbt grünlich-gelbweiß; die Farbe wird durch W. wieder dunkelrot. Berzelius. Unl. in k. verd. HCl, durch heiße zersetzt. H. Fresenius (*Z. anal. Chem.* **16**, (1877) 238). Sd. Lsg. von Oxalsäure zers. in FeC_2O_4,CuC_2O_4 und HCN. Leuba. — L. in wss. KCN und NaCN. Dabei kann eine purpurrote Färbung (vgl. KCN,CuCN auf S. 1105) entstehen, namentlich bei NaCN, die beim Erhitzen unter Entw. von CN in gelb umschlägt. C. Schulz. Vgl. a. $K_2Cu_2Fe(CN)_6$ (S. 1351). L. in überschüssigem $K_4Fe(CN)_6$, namentlich bei verd. Lsgg., rötlich; die Lsg. wird durch alkal. Lsg. von Seignettesalz unter Zers. bläulichweiß. Quessaud (*J. Pharm. Chim.* [5] **10**, (1884) 260). L. in überschüssigem $K_4Fe(CN)_6$ und in stark überschüssigem $Cu(NO_3)_2$. V. Henri u. A. Mayer (*Compt. rend.* **138**, (1904) 759). Unl. in $Ca_2Fe(CN)_6$. Duclaux. — Aus dem noch feuchten Nd. wird Cu durch fein verteiltes Fe verdrängt. Bower (*Engl. P.* 8330 (1895)). Scheidet aus cyankalischer Lsg. Ag ab. Weith (*Z. naturf. Ges. Zürich* **1868**, 273; *Z. Chem.* **12**, (1869) 382). Ag ersetzt das Cu, Al das Kalium. Duclaux (*Compt. rend.* **138**, (1904) 571). — Oxydiert Lsgg. von Indigo, p-Phenylendiamin und Aloin stärker als $K_4Fe(CN)_6$. Schaer (*Arch. Pharm.* **239**, (1901) 616).

	Berechnet. (a)	Wyrouboff. Gefunden.	Berechnet. (b)	Wyrouboff. Gefunden.
Cu	27.22	26.5	24.83	23.70
Fe	12.06	12.0	10.80	10.78

Der wahre Gehalt an H_2O beträgt jedenfalls 6 Mol. (a); der nach (2) erhaltene Nd. enthält nach mehrtägigem sorgfältigen Waschen und Trocknen in der Luftleere 7 Mol. H_2O und verliert bei 110° 19.6 % H_2O. Wyrouboff (*Bull. soc. chim.* [2] **12**, (1869) 99; **14**, (1870) 146). Spätere Unterss. führten zu einem Gehalt von 10 Mol. H_2O (b). Wyrouboff (*Ann. Chim. Phys.* [5] **8**, (1876) 453). — Der über H_2SO_4 getrocknete nach (2) erhaltene Nd. hinterläßt nach dem Glühen 51.04 % $CuO + Fe_2O_3$ (während $Cu_2Fe(CN)_6,7H_2O$ 51.04 % verlangt), der im Wasserbade getrocknete 58.22, 61.62, 62.86, 64.64 %, so daß der Gehalt des Nd. an H_2O 4 bis 7 Mol. beträgt. Rammelsberg. Die Menge des W. im Nd. nimmt mit steigendem Gehalt an K ab; es scheint nur hygroskopisch festgehalten zu werden. Vgl. a. oben das Verhalten beim Erhitzen.

Der nach (2) erhaltene Nd. ist kaliumfrei. Wyrouboff. Er enthält stets K, aber nur als schwer auszuwaschende Verunreinigung. Er reißt selbst bei großem Ueberschuß an Cu viel $K_4Fe(CN)_6$ mit nieder, so daß er bis zu 5 % K enthalten kann. Mosander (*Pogg.* **25**, (1832) 390). Das K läßt sich selbst durch anhaltendes Waschen nicht völlig entfernen. Williamson (*Ann.* **57**, (1846) 245). Der Nd. enthält immer K, das durch Digerieren mit einer Lsg. von $CuSO_4$ nicht zu entfernen ist. Gibt man $K_4Fe(CN)_6$ zu überschüssigem $CuSO_4$, so ist der Nd. ärmer an K, als wenn man $CuSO_4$ zu überschüssigem $K_4Fe(CN)_6$ setzt. Messner. Der Nd. enthält K, wenn man das Cuprisalz zum $K_4Fe(CN)_6$ setzt. Strecker (*J. B.* **1869**, 321). Vgl. aber Rauter bei Darst. (2). Der Nd. hat die Formel $K_nCu_mFe(CN)_6$, worin $m + n/2 = 2$ ist, Duclaux; ist $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, Reindel (*J. prakt. Chem.* **103**, (1868) 166; *Z. Chem.* **13**, (1870) 147); bei Ggw. von Ammoniumsalzen außerdem mit $K_2(NH_4)_2Cu_2[Fe(CN)_6]_2$ gemengt (oder verbunden?). C. Luckow (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1492). Vgl. a. unter K, Fe und Cu.

Behandelt man 1 Mol. $K_4Fe(CN)_6$ mit 2 Mol. $CuSO_4$ oder $CuCl_2$, so hält der Nd. 1 % SO_4 und wahrscheinlich weniger als 0.3 % Cl zurück. Duclaux (*J. Chim. Phys.* 5, (1907) 32).

α^2) *Kolloidales.* — 1. Man mischt die Lsgg. von $CuSO_4$ und $K_4Fe(CN)_6$ in je mindestens der 2000- bis 3000fachen Menge W. und bringt die weinrote Fl. auf den Dialysator. Graham (*Chem. and Phys. Reserch.*; *C.-B.* 1862, 938). Fügt man zu wss. $K_4Fe(CN)_6$ wachsende Mengen von $Cu(NO_3)_2$, so nimmt die in Lsg. bleibende Menge von kolloidalem $Cu_2Fe(CN)_6$ immer mehr ab. V. Henri u. A. Mayer. Eine 9.6×10^{-6} At. K enthaltende Lsg. wird durch 3.4×10^{-6} At. $Cu^{..}$ koaguliert. Duclaux. — 2. Man löst gewaschenes $Cu_2Fe(CN)_6$ in der Lsg. von $^1/_4$ seines Gewichts an $(NH_4)_2C_2O_4$ und dialysiert die 3 % bis 4 % ige dunkel-rötlichbraune durchsichtige Lsg., die im reflektierten Lichte eigentümlich trübe ist. Eine kleine Menge von $(NH_4)_2C_2O_4$ wird kräftig zurückgehalten. Oxalsäure und das Kaliumsalz lösen nicht. Die Lsg. kann ohne Veränderung erhitzt werden. Säuren (außer Essigsäure) und Salzlösungen koagulieren. Graham. — 3. Nimmt man die Fällung in lauwarmen mit 5 % Gelatine versetzten Lsgg. vor, so erhält man beim Erkalten leicht die kolloidale Verb. im gelatinösen Medium. Lobry de Bruyn (*Rec. trav. chim. Pays-Bas* 19, (1900) 241). Ueber Cupriferrocyanid-Leim vgl. a. Quincke bei $CuCrO_4$ (S. 1190). — 4. Entsteht bei Diffusion von $K_4Fe(CN)_6$ in gekupferte Gelatine als rotbraune durchsichtige Schicht. Hausmann (*Dissert., Berlin* 1903; *Z. anorg. Chem.* 40, (1904) 125). — Die kolloidalen Lsgg. enthalten $K_{0.12}Cu_{1.94}Fe(CN)_6$ bis $K_{0.22}Cu_{1.89}Fe(CN)_6$. Die Stabilität wächst bei Zusatz von $[Fe(CN)_6]$. H_2SO_4 koaguliert bei etwa der halben Konzentration wie NaCl, $BaCl_2$ schon bei Ggw. von 0.4 Millimol. auf $K_{0.16}Cu_{2.92}[Fe(CN)_6]_{1.5}$ Millimol. Je konzentrierter die kolloidale Lsg. ist, durch je weniger Salz, das keine chemische Wrkg. hat, wird sie koaguliert, aber durch je mehr Salz mit chemischer Wrkg. $K_4Fe(CN)_6$, $K_4Ru(CN)_6$ und $K_6Co_2(CN)_{12}$ stabilisieren. Duclaux. — Aus der kolloidalen Lsg. wird $Cu_2Fe(CN)_6$ durch Fasern adsorbiert; die Fixierung läßt sich nicht annähernd vollkommen machen. Biltz (*Ber.* 37, (1904) 1771).

α^3) *Halbdurchlässige Membran.* — 1. Wird aus 3 % ig. Lsgg., Pfeffer (*Osmot. Untersuchungen, Leipzig* 1877), besser aus Lsgg. mit 1 g-Mol. $CuSO_4$ und 0.33 g-Mol. $K_4Fe(CN)_6$ in 1 l erzeugt. Tammann (*Z. physik. Chem.* 9, (1892) 97). Vgl. a. Earl of Berkely u. Hartley (*Proc. Roy. Soc.* 73, (1904) 436). Entsteht zwischen den vorsichtig übereinander geschichteten Lsgg., wird für praktische Zwecke meist auf einem Diaphragma erzeugt. Vgl. G. Wiedemann (*Die Lehre von der Elektricität*, 2. Aufl., *Braunschw.* 1894, II, 606). Man reinigt eine kleine Pukall-Zelle durch nacheinander folgendes Einsaugen von NaOH, HCl und W., saugt 3 % ige Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ bis zur vollständigen Füllung durch, spült an der Oberfläche mit W. ab, hängt in eine 3 % ige Lsg. von $CuSO_4,5H_2O$, läßt unter zeitweisem Abwischen des $Cu_2Fe(CN)_6$ von der Oberfläche 24 Stdn. darin, leert, spült ab und legt 4 bis 6 Wochen in W., der anfangs täglich, später immer nach einigen Tagen erneuert wird. Sebor (*Z. Elektrochem.* 10, (1904) 348). — 2. Man fällt durch $H_4Fe(CN)_6$ und trocknet in der Luftleere. J. Brown (*Phil. Mag.* [5] 33, 82; *J. B.* 1892, 401). — 3. Durch Elektrolyse. Man verdrängt erst die Luft aus den Poren des porösen Zylinders durch Endosmose, indem man eine abgekochte Lsg. von 0.5 g K_2SO_4 in 1 l elektrolysiert, stellt den Zylinder nach dem Waschen in viel W., legt um ihn ein Kupferblech, bringt in ihn Pt als andere Elektrode, verbindet mit der Stromquelle, füllt $CuSO_4$-Lsg. um den Zylinder, $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. in ihn (beide $n/_{10}$. oder $n/_5$.), elektrolysiert, bis der Widerstand auf 1500 bis 3000 O. steigt, spült und stellt in Wasser. H. N. Morse u. D. W. Horn (*Ann. Chem. J.* 26, (1901) 81). Man bringt in die nach (1) vorbehandelte Zelle eine Platinelektrode, umstellt sie mit zwei gebogenen Kupferblechen als Anoden, elektrolysiert mit 1 A. eine Stde., wobei die Zelle zeitweise oberflächlich abgewischt wird, und wäscht 6 Wochen in oft erneuertem Wasser. Sebor. Man füllt ein ∩-förmiges Glasrohr mit n. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$, schließt mit Pergamentpapier, hängt in zwei mit n. Lsg. von $CuSO_4$ gefüllte Gläser mit Elektroden aus Cu und elektrolysiert. Ostwald (*Z. physik. Chem.* 6, (1890) 71).

Die Membran hält bis 4.5 Atm. Druck aus. H. N. Morse u. D. W. Horn. — Sie ist für Elektrolyte und Nichtelektrolyte durchlässig, am leichtesten für die

Säuren und die Salze einsäuriger Basen und einbasischer Säuren; die Durchgangsfähigkeit steht nur in indirekter Beziehung zur Durchlässigkeit der Membran für die Ionen; weitere Einzelheiten a. a. O. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **10**, 699; *J. B.* **1892**, 251). Durchlässig für KCl, nur für das Cl des $BaCl_2$, undurchlässig für K_2SO_4. OSTWALD. Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure und Isobuttersäure diffundieren, ihre Kaliumsalze nicht; es diffundieren sehr leicht Alkalichloride und -nitrate, auch H_2SO_4, nicht die Sulfate von K, Na und Li, so daß nicht die Salze, deren eines Ion nicht diffundiert, zurückgehalten werden. TAMMANN (*Wied. Ann.* **34**, (1888) 299; *Ges. Wissensch. Götting.* **1891/92**, 112; *Z. physik. Chem.* **6**, (1890) 237; **10**, (1892) 255). Die in Gelatine entstandene Niederschlagsmembran ist für $K_4Fe(CN)_6$ undurchlässig. BECHHOLD u. ZIEGLER (*Ann. Phys.* [4] **20**, (1906) 918). Ist für Harnstoff durchlässig; für Saccharose, Glucose, Amygdalin und Antipyrin ist die Osmose dem Mol.-Gew. umgekehrt proportional. FLUSIN (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1110). Die Osmose findet vom W. zum A. statt, wenn die Membran diese beiden Fll. trennt. BARLOW (*Phil. Mag.* [6] **10**, 1; *C.-B.* **1905**, II, 373). Wasser diffundiert mit einer Geschwindigkeit, die dem osmotischen Druck der gelösten Substanz nahezu direkt proportional ist, und die mit der Temp. wahrscheinlich in dem Grade zunimmt wie der Zerfall der Molekularkomplexe des W. fortschreitet. ŠEBOR. Diffusion von organischen Farbstoffen bei TAMMANN; MEERBURG (*Z. physik. Chem.* **11**, (1893) 446). Ueber Diffusion durch die Membran vgl. a. FINDLAY u. SHORT (*Proc. Chem. Soc.* **21**, 170; *J. Chem. Soc.* **87**, 819; *C.-B.* **1905**, II, 113). — Vermindert im galvanischen Element die Diffusion des Cu, ohne den inneren Widerstand zu erhöhen. ROSSET (*Bull. soc. chim.* [3] **25**, (1901) 541; *C.-B. Accumul.* **3**, (1902) 194; **5**, (1904) 97). — Leitet den elektrischen Strom dauernd gut. TAMMANN. Die Anodenmembran schwächt allmählich den Strom sehr durch Polarisation und vor allem durch Verstärkung der Haut. OBERBECK (*Wied. Ann.* **42**, (1891) 893). Ist, wenn die Polarisation an ihr 0.22 V. nicht überschreitet, farblos und leitet elektrolytisch; bei höherer Stromdichte erscheinen Ferrocyanionen und scheidet sich Metall ab, so daß bei 0.62 V. ein Wendepunkt und metallische Leitfähigkeit oder Stenolyse eintritt. MORITZ (*Z. physik. Chem.* **33**, 513; *J. B.* **1900**, 116). Leitet, nach (2) dargestellt, metallisch, J. BROWN, OSTWALD; elektrolytisch. TAMMANN.

β) *Cupriferricyanid.* $Cu_3Fe_2(CN)_{12}$. β¹) *Gewöhnliches.* — 1. $K_3Fe(CN)_6$ gibt mit Cuprisalzen einen braungelben (grüngelben, WILLIAMSON) Brei, der $K_3Fe(CN)_6$ innig gebunden hält. GMELIN. Die Verb. fällt als braungelber Nd. nur aus frisch bereiteten Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$ und $CuCl_2$. Bei Ggw. von NH_4Cl fällt $(NH_4)_2Cu_2Fe_2(CN)_{12},Cu_3Fe_2(CN)_{12}$. In alten Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$ und $CuCl_2$, immer in denen von CuSO, entsteht (auch bei Ggw. von NH_4Cl) $K_2Cu_2Fe_2(CN)_{12},3[Cu_3Fe_2(CN)_{12}]$ als braungelber Nd. C. LUCKOW. [Da Analysen fehlen, ist die Zus. der Ndd. zweifelhaft. P.] Man versetzt 600 ccm neutrale Lsg. von Kaliumcitrat (1 : 10) und 80 ccm $CuSO_4$-Lsg. (1 : 10) mit 70 ccm Lsg. von $K_3Fe(CN)_6$ (1 : 10); das Gemisch wird zum Rötlichtonen von AgBr-Bildern und Diapositiven benutzt. EDER (*Photogr. Korresp.* **1900**; *Mitt. k. k. graph. Lehr- u. Versuchsanst. Wien* **131**, 3). — 2. Lösliches Berlinerblau gibt mit $CuSO_4$ diese Verb. neben Turnbulls Blau. REINDEL (*J. prakt. Chem.* **102**, 255; *J. B.* **1867**, 372). — 3. Elektrolysiert man die Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ mit einer Anode aus Cu oder analgamiertem Cu, so werden bei 30 bzw. 41 Volt Endspannung 75.2 % des $K_4Fe(CN)_6$ oxydiert. BROCHET u. PETIT (*Compt. rend.* **139**, (1904) 856). — Wird im Sonnenlichte braunrot durch Uebergang in $Cu_2Fe(CN)_6$. GMELIN. Wss. NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ lösen sogleich grasgrün, andere Ammoniumsalze beim Erwärmen, teilweise zu gelben Fll., die sich beim Erkalten trüben. WITTSTEIN; VITALI (*Boll. Chim. Farm.*; *C.-B.* **1906**, II, 1780); GROSSMANN (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 37). L. in w. wss. KCN; aus der Lsg. fällt durch HCl das Salz α). ILES (*Am. Chem. J.* **6**, 407; *Z. anal. Chem.* **6**, (1879) 585). — Zers. sich mit Na_2S in S, CuS, $Na_4Fe(CN)_6$. REINDEL (*a. a. O.*, 43). — Oxydiert Guajaktinktur, KJ-Stärkekleister, Indigolösung, Cyanin, Anilin, p-Phenylendiamin und Aloin stärker als α) und als $K_3Fe(CN)_6$. SCHAER (*Arch. Pharm.* **239**, (1901) 617).

β^2) *Kolloidales.* — Man versetzt, mit je 100 ccm W. verd., 15 ccm 10 %ige $CuSO_4$-Lsg. mit 20 ccm 10 %ig. $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. — Ist einige Tage beständig. L. in $K_2C_2O_4$ grün. Koaguliert Gelatine nicht, scheidet sie aber beim Ausgießen auf Glasplatten flockig aus. Lüppo-Cramer (*Z. Chem. Ind. Koll.* **1**, 353; *C.-B.* **1907**, II, 415).

D. *Oxycupriferrocyanide.* a) $CuH_8O_4Fe(CN)_8$ (?). — 1. Man fügt zu saurer Lsg. von Cuprisalz KCN bis zum Verschwinden der Rosafärbung, tröpfelt saure Ferrisalzlösung zu, fällt die dunkelpurpurne Fl. durch eine verd. Säure, vereinigt diesen Nd. mit dem vorher erhaltenen von Preußischblau, kocht mit wss. NH_4HCO_3 aus, fällt durch eine Säure, befreit von Cu durch H_2S, dessen Ueberschuß und $H_4Fe(CN)_6$ durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ entfernt werden und fällt die purpurfarbene Lsg. durch $Cu(C_2H_3O_2)_2$. (Gef. für die bei 100° getrocknete Substanz 13.66 % Fe, 17.67 Cu, 1.88 H, 14.44 O, 24.31 C, 28.04 N). Bong (*Compt. rend.* 80, 559; *Bull. soc. chim.* [2] 23, 231; *J. B.* **1875**, 237). — 2. Erhitzt man den aus ammoniakalischer Lsg. von $CuSO_4$ durch $K_4Fe(CN)_6$ erhaltenen okergelben Nd., trocken und fein gepulvert, auf 150°, so entweichen CN und NH_3 und entsteht durch Aufnahme von O eine violette Verb., die bei allmählichem Erhitzen bis auf 170° unter Fortgang der Rkk. immer lebhafter und unveränderlich an der Luft und am Licht wird. Bestreicht man mit dem frisch gefällten gut ausgewaschenen feuchten Nd. ein gläsernes Kochkölbchen dünn und erhitzt nach dem Trocknen vorsichtig bis 170°, so erhält man violette, blaue und grüne metallische Färbungen, die auf drei Oxyferrocyanide deuten. R. Böttger (*J. B. physik. Ver. Frankfurt a. M.* **1878/79**, 25; *C.-B.* **1880**, 783).

b) $CuH_8O_4Fe(CN)_8,Cu_2Fe(CN)_6$ (?). — Durch Vereinigung von $Cu_2Fe(CN)_6$ mit a). Entsteht bei der Darst. von a) in erheblichen Mengen und scheidet sich durch $Pb(C_2H_3O_2)_2$ ab. — Purpurn. (Gef. 14.78 % Fe, 26.71 Cu, 1.14 H, 8.30 O, 22.57 C, 26.50 N). Bong.

E. *Eisenkupfercyanid-Ammoniake.* — Sind nur vom Cupriferrocyanid beständig.

a) *Cuproferrocyanid-Ammoniak.* — Ist zu leicht zersetzlich, als daß es sich zur Analyse bringen ließe. Grünlichweiße, feine, mkr. kleine Nadeln erhält man aus ammoniakalischer Lsg. von CuCl mit ammoniakalischer Lsg. von $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ und durch Behandeln von $Na_2Cu_2Fe(CN)_6$ mit konz. NH_3. Messner (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 393).

b) *Cupriferrocyanid-Ammoniake.* α) *Mit* 4 *Mol.* NH_3. $Cu_2Fe(CN)_6,4NH_3,H_2O$. — 1. Man versetzt durch Einw. von wss. NH_3 auf Cu erhaltenes Cuprooxyd-Ammoniak mit $K_4Fe(CN)_6$. Grotthuss (*Scher. Ann.* 4, (1820) 86). — 2. Man versetzt Cuprisalz-Lsg. mit NH_3 bis zur Lsg. des Nd., verdünnt mit W. und gibt $K_4Fe(CN)_6$ zu. Das Gemisch färbt sich nach einiger Zeit olivengrün und setzt dann, schneller beim Kochen, Schuppen ab. Bunsen (*Pogg.* **34**, (1835) 134). Aus der Lsg. von Cuprisalzen in überschüssigem wss. NH_3 erhält man bei konz. Lsgg. sofort einen hellbraunen Nd., bei verd: erst nach längerem Stehen; in letzterem Falle haftet er fest an den Gefäßwänden. Messner (*a. a. O.*, 390). — 3. Man fällt ein Gemenge von wss. $Cu(NO_3)_2$ und $CuO,4NH_3$ durch $K_4Fe(CN)_6$ und trocknet in der Luftleere oder bei 100°. Es entwickelt sich NH_3. Monthiers (*J. Pharm.* **11**, (1847) 249). — 4. Man behandelt $Cu_2Fe(CN)_6$ mit einem Gemisch von HCN und vorwaltendem NH_3 und verdampft aus der gelblich-grünen Lsg. das überschüssige NH_3. C. Schulz (*J. prakt. Chem.* 68, (1856) 274). — 5. Wenn man Lsgg. von $CuCl_2$ und von $K_3Fe(CN)_6$ in konz. NH_3 mischt, so entsteht nicht *Cupriferricyanid-Ammoniak.* Die braunen langen rechteckigen, meist sternförmig gruppierten Blättchen haben wechselnde Zus. Wahrscheinlich ist in ihnen ein Teil des Ferricyanrestes reduziert und dadurch die Verb. $Cu_2Fe(CN)_6,4NH_3$ entstanden. Messner.

Weißer voluminöser Nd., der sich bald [an der Luft] in ein schmutziggelbes Kristallpulver verwandelt. Grotthuss. Braune, Schulz, feine Schuppen, die nach dem Waschen zu einer gelbbraunen, kaum noch kristallinischen M. austrocknen. Bunsen. Braungelbe gut ausgebildete Nadeln beim Arbeiten in der Kälte; beim Kochen kristallinisch ohne deutliche Form. Messner. Blaßgelber kristallischer Nd. Monthiers. — An trockner Luft ziemlich beständig. Messner. Hält sich bis 100°, entwickelt bei 130° NH_3, dann NH_4CN, Monthiers, wobei sich die Verb. im Probierrohr erst blau, dann purpurn färbt, und schließlich Cu abscheidet. Bunsen; Schulz. Beim Erhitzen an der Luft entsteht Berlinerblau. Monthiers. — Unl. in W. und A., l. in

wss. NH_3. BUNSEN. Aus der Lsg. in NH_3 durch W. wieder abscheidbar. MESSNER. — KOH entwickelt NH_3. SCHULZ. Mittelwarme KOH gibt $K_4Fe(CN)_6$. MONTHIERS. Aeußerst, GROTTHUSS, verd. Säuren entziehen NH_3 und lassen braunrotes $Cu_2Fe(CN)_6$ zurück. BUNSEN; MONTHIERS; SCHULZ. Konz. Säuren entwickeln HCN, namentlich beim Erwärmen. MONTHIERS.

	Berechnet von GMELIN.		BUNSEN.	MONTHIERS.
2Cu	128	30.04	30.33	29.10
Fe	56	13.15	13.20	13.80
6C	72	16.90		16.81
10N	140	32.87		32.26
14H	14	3.29		3.27
O	16	3.75		4.76
$Cu_2Fe(CN)_6,4NH_3,H_2O$	426	100.00		100.00

BUNSEN nimmt nur $^1/_2$ Mol. H_2O an. — Das von MONTHIERS analysierte Prod. war bei 100° getrocknet.

β) *Mit* 8 *Mol.* NH_3. $Cu_2Fe(CN)_6,8NH_3$. β[1]) *Wasserfrei.* — 1. Man digeriert $Cu_2Fe(CN)_6$ mit wss. NH_3. Die M. wird unter Verminderung des Volumens grün und kristallinisch, durch W. wieder rot. Die Erscheinungen können beliebig oft hervorgerufen werden. Das abgegossene blaßgrüne NH_3 enthält wenig Cu und setzt nach Mischung mit W. im verschlossenen Gefäß eine pomeranzengelbe M. ab. VAUQUELIN (*Ann. Chim. Phys.* 9, (1818) 120; *Schw.* 25, (1819) 60). Die beim Lösen von $Cu_2Fe(CN)_6$ in konz. wss. NH_3 erhaltene geringe Menge eines grünen mikrokristallinischen Körpers ist nicht rein. MESSNER. Die feuchte Verb. α) und feuchtes $Cu_2Fe(CN)_6$ absorbieren NH_3 und gehen in einen grünen amorphen Körper über. MONTHIERS. Aus der Lsg. von α) in wss. NH_3 nicht zu erhalten. MESSNER. — 2. Man löst $CuCl_2$ in stark überschüssigem möglichst konz. NH_3, filtriert, gibt eine klare Lsg. von $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ in konz. NH_3 zu, so daß dadurch $CuCl_2$ nicht völlig in $Cu_2Fe(CN)_6$ umgesetzt wird und läßt die dunkelgrüne Lsg. stehen. — Schwarze glänzende Prismen, im durchfallenden Lichte smaragdgrün. Haltbar in der Mutterlauge und in konz. NH_3, ebenso kurze Zeit in kaltem wasserfreiem A. Ueberzieht sich an der Luft in einigen Minuten mit braunem $Cu_2Fe(CN)_6$. Zerfällt an der Luft und in W. sehr schnell in NH_3,$Cu_2Fe(CN)_6$ und α). Gießt man die ammoniakalische Lsg. auf Filtrierpapier und läßt Luft darüberstreichen, so wird der blaugrüne Fleck fast augenblicklich braunrot. Verd. Säuren zers. sofort in $Cu_2Fe(CN)_6$ und die entsprechenden Ammoniumsalze. Dampft man die Kristalle mit etwas Mutterlauge auf dem Dampfbade ab, so entsteht neben amorphen Substanzen $(NH_4)_2CuFe(CN)_6$. MESSNER (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 390).

		MESSNER.	
Cu	26.68	26.82	26.90
Fe	11.80	12.06	12.29
CN	32.87	33.13	32.77
NH_3	28.65	27.99	28.04
$Cu_2Fe(CN)_6,8NH_3$	100.00	100.00	100.00

β[2]) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man leitet NH_3 auf $Cu_2Fe(CN)_6$. Unter starker Entw. von W. und Wärme werden 39.1 % absorbiert. Auch β[1]) absorbiert feucht reichlich NH_3 unter Wärmeentwicklung und Grünfärbung, trocken nicht. — Grün, an der Luft durch Verlust von NH_3 sogleich hellgelb. MONTHIERS.

F. *Ammoniumkupferferrocyanide.* a) *Ammoniumcuproferrocyanid.* $(NH_4)_2Cu_2Fe(CN)_6$. — 1. Man kocht reines CuCN mit reinem wss. $(NH_4)_4Fe(CN)_6$ in H unter Zus. von wenig neutralem $(NH_4)_2SO_3$, filtriert möglichst schnell und heiß, läßt in H erkalten, filtriert, saugt schnell ab und preßt zwischen Fließpapier. — 2. Man versetzt die Mutterlauge des Natriumsalzes (S. 1355) mit NH_4NO_3. — Kleine farblose sechsseitige Prismen

(nach (2) unreiner amorpher Nd.), in der Mutterlauge tagelang unzersetzt haltbar, so daß es aus ihr direkt zur Analyse gebracht werden muß. Verliert in W. seine Kristallform. An der Luft und trocken in H wird es hochrot bis violettrot und zerfällt unter Entw. von HCN in eine amorphe Masse. MESSNER (*a. a. O.*, 381).

		MESSNER.	
NH_4	9.61	10.22	9.92
Cu	33.80	33.72	33.61
Fe	14.95	14.64	14.70
CN	41.64	41.47	41.77
$(NH_4)_2Cu_2Fe(CN)_6$	100.00	100.05	100.00

b) *Ammoniumcupriferrocyanid.* $(NH_4)_2CuFe(CN)_6$. α) *Mit* x *Mol.* H_2O. — Man kocht $Cu_2Fe(CN)_6$ mit wss. NH_4CN, filtriert möglichst schnell und heiß und wäscht mit Wasser. — Braunrote Würfel. Eigenschaften ähnlich wie beim Natriumsalz; wird aber leichter zersetzt, schon beim Trocknen in der Luftleere über H_2SO_4. MESSNER.

	Wasserfrei.	MESSNER.	
NH_4	11.57	11.75	11.80
Cu	20.33	19.97	20.37
Fe	17.99	18.24	18.05
CN	50.11	50.03	49.78
$(NH_4)_2CuFe(CN)_6$	100.00	99.99	100.00

Die Zahlen sind an feuchten Präparaten ermittelt. MESSNER.

β) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man löst $Cu_2Fe(CN)_6$ in wss. NH_4CN (schwierig) und dampft die schwach gelb gefärbte Fl. ein. C. SCHULZ. So entsteht ein unreines Prod. MESSNER. — Scharlachroter kristallinischer, trocken dunklerer Nd. Gleicht den entsprechenden Alkalisalzen. Bei 100° geht H_2O fort, bei 130° zersetzt. C. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* 68, (1856) 272).

	Berechnet.	SCHULZ. Gefunden.
Cu	19.39	19.62
Fe	16.97	17.60
CN	47.27	49.04
H_2O	5.46	5.64

Verbb. von $Cu_2Fe(CN)_6$ und $CuFe(CN)_6$ mit organischen Basen konnten nicht dargestellt werden. MESSNER (*a. a. O.*, 393).

G. *Nitroprussidkupfer.* $CuFe(CN)_5NO,2H_2O$. — Durch Fällung löslicher Cuprisalze durch Nitroprussidnatrium. — Blaßgrauer, am Lichte schiefergrau werdender Nd. Unl. in W. und in A., swl. in h. Wasser. Bei Einw. von Aetzalkali entsteht zuerst braunes basisches Nitroprussidmetall. Das bei 38° getrocknete Salz verlor bei 100° 9.92% bis 11.42% H_2O (ber. 11.40). PLAYFAIR (*Ann.* 74, (1850) 317).

Bei 100° getrocknet.	Berechnet von GMELIN.		PLAYFAIR (Mittel).
Cu	63.6	22.75	22.79
Fe	56	20.03	20.45
5C	60	21.46	21.25
6N	84	30.04	30.32
O	16	5.72	
$CuFe(CN)_5NO,2H_2O$	279.6	100.00	

Nach PLAYFAIR mit 5 Mol. H_2O.

H. *Cuprikarbonylferrocyanid.* $Cu_3[FeCO(CN)_5]_2,xH_2O$. — Man setzt überschüssiges $CuSO_4$ zu Kaliumkarbonylferrocyanid. — Gelatinöser, grüner, ein wenig gelbstichiger Nd. Verliert beim Erhitzen W. und ändert die Farbe, bei 110° braunschwarzes ziemlich hygroskopisches Pulver, das schon beginnende Zers. zeigt, aber noch W. enthält. Unl. in H_2SO_4 und in verd.

HNO_3. Cu : Fe ber. 1.696, gef. 1.692. J. A. MULLER (*Ann. Chim. Phys.* [6] **17**, (1889) 99).

IX. Kalium, Eisen und Kupfer. A. *Kaliumferricuprosulfid.* $K_2FeCu_3S_4$. — Durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 10.25 bis 10.5 T. Kupferpulver, 3 Eisenpulver, 72 K_2CO_3 und 72 S bis zum ruhigen Fluß und Ausziehen der Schmelze mit Wasser. Der wss. Auszug enthält CuS gelöst, das durch HCl als brauner Nd. fällbar ist. — Prachtvoll glänzende, nach Art des Bornits buntfarbig, besonders blau und rot angelaufene, allem Anschein nach rhombische Kristallblätter. Zerrieben schwarzes Pulver. — Bei gewöhnlicher Temp. ziemlich luftbeständig; bei längerem Liegen an der Luft werden die Kristalle oberflächlich matt und geben dann mit W. eine alkal. Fl. — Verliert bei starkem und anhaltendem Erhitzen in H den achten Teil des S (gef. 3.38%; ber. 3.54) unter B. von H_2S. Der Rückstand ist ein schwach zusammengesintertes schwarzbraunes Kristallpulver, dem K und der größte Teil des Fe unter Entw. von H_2S schon durch verd. HCl entzogen werden. — K. verd. HCl verändert wenig, konz. zers. beim Erwärmen, bildet H_2S und hinterläßt Cu_2S mit etwas Schwefel. SCHNEIDER (*Pogg.* **138**, (1869) 318)

	Berechnet von JÖRGENSEN.		SCHNEIDER (Mittel).
2K	78	17.24	16.90
Fe	56	12.37	13.24
3Cu	190.5	42.10	42.10
4S	128	28.29	28.18
$K_2FeCu_3S_4$	452.5	100.00	100.42

B. *Mischkristalle von K_2SO_4,$FeSO_4$ und $CuSO_4$.* — $2K_2SO_4,FeSO_4,CuSO_4,12H_2O$ entsteht wie die Ammoniumverbindung (s. S. 1342). Gef. 21.52% K_2O, 8.22 FeO, 9.05 CuO, 36.57 SO_3, 24.65 H_2O (ber. 21.48, 8.22, 9.08, 36.55, 24.68). VOHL.

C. *Kaliumkupferferrocyanide.* a) *Kaliumcuproferrocyanide.* α) $K_2Cu_2Fe(CN)_6$. α^1) *Mit* x *Mol.* H_2O. — 1. Man kocht CuCN mit der Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ unter Zusatz von etwas K_2SO_3. — 2. Man läßt die gemischten Lsgg. von KCN,CuCN und $K_4Fe(CN)_6$ kristallisieren. — 3. Man kocht CuCl mit der Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$. — Die Einzelheiten der Darst. sind wie beim Natriumsalz. MESSNER (*Dissertation, Würzburg* **1895**; *Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 377). — 4. Man versetzt kalt die Lsg. von 20 g 3KCN,CuCN in 60 g W. mit der von 6 g $FeSO_4,7H_2O$ in 40 g W., ballt den Nd. von $Fe(CN)_3$ durch Erhitzen auf dem Wasserbade zusammen, filtriert, läßt erkalten, wäscht die Kristalle mit etwas verd. Mutterlauge und kristallisiert aus dieser unter Zugabe von wenig W. um. STRAUS (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 13). — Farblose Würfeln, deren Ecken soweit abgestumpft sein können, daß die Kristalle wie Oktaeder erscheinen. Läßt sich ohne teilweise Zers. nicht bis zur Gewichtskonstanz trocknen. MESSNER.

	Wasserfrei.	MESSNER.	
K	18.72	18.48	19.01
Cu	30.39	30.41	30.38
Fe	13.44	13.74	13.25
CN	37.45	37.31	37.56
$K_2Cu_2Fe(CN)_6$	100.00	99.94	100.20

Die Zahlen sind aus Präparaten mit 18.71% bzw. 20.46% H_2O auf wasserfreies Salz berechnet. MESSNER.

α^2) *Mit* $1^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Man erwärmt $Cu_2Fe(CN)_6$ mit überschüssiger Lsg. von KCN, filtriert die hellgelbe Lsg., läßt den tiefroten Nd. (s. Salz β)) sich völlig abscheiden, filtriert nochmals und läßt längere Zeit stehen. Es entwickelt sich CN. Bei Ggw. von viel KCN entsteht der Nd. nicht. Beim sofortigen Eindampfen kristallisiert $K_4Fe(CN)_6$ und KCN,CuCN. — Tiefbraunrote (infolge von Ver-

unreinigungen, MESSNER) sehr glänzende Kristalle, u. Mk. quadratische Prismen. Verliert das W. bei 100°. Unl. in W., A. und Ae. L. in wss. KCN. Sd. W. löst wenig und zers. teilweise unter B. von $K_4Fe(CN)_6$. Säuren zers. teilweise zu $Cu_4Fe(CN)_6$, das an der Luft sofort zu $Cu_2Fe(CN)_6$ wird. KOH scheidet Cu_2O ab und löst $K_4Fe(CN)_6$. C. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* 68, (1856) 260).

	Berechnet.	SCHULZ. Gefunden.	
K	17.53	14.45	14.42
Cu	28.76	28.38	28.36
Fe	12.58	12.58	12.43
H_2O	6.07	5.95	6.09

Wegen des Unterschiedes in den gef. und ber. Werten für K bezweifelt WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [5] 8, (1876) 456) die Richtigkeit der Formel. Die Analyse von SCHULZ stimmte nur zufällig. MESSNER.

α^3) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Man kocht $Cu_2Fe(CN)_6$ mit KCN enthaltender Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$. — Dunkelbraune Kristalle. Werden bei 110° ohne Formveränderung durch Verlust von 9.64 % H_2O schwarz und undurchsichtig. WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [5] 8, (1876) 455).

	Berechnet.	WYROUBOFF. Gefunden.
K	20.77	19.6
Cu	22.41	22.1
Fe	9.96	9.9

β) $K_3Cu_2Fe(CN)_7,4H_2O$. — Die hierfür angegebenen Darstellungsweisen führen zu unreinem Kaliumcuproferrocyanid. MESSNER (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 380). — 1. Man kocht CuCN mit wss. $K_4Fe(CN)_6$, filtriert und läßt erkalten. BOLLEY u. MOLDENHAUER (*Ann.* **106**, (1858) 229). — 2. Setzt sich aus eisenhaltiger cyankalischer Verkupferungsflüssigkeit in Monaten bei mangelhaftem Verschluß ab. BOLLEY (*Ann.* **106**, (1858) 228); WONFOR (*J. Chem. Soc.* **15**, (1862) 357; *J. prakt. Chem.* 88, (1862) 433). — Schokoladenbraunes Pulver (nach (1)) oder braunrote wahrscheinlich reguläre Oktaeder, dem Chromalaun ähnlich. BOLLEY. Nach (2) fand W. H. MILLER Kombinationen von Würfel und Oktaeder. WONFOR.

	Berechnet von GMELIN.		BOLLEY u. MOLDENHAUER.	BOLLEY. (Mittel).
3K	117.6	21.22	20.44	21.03
2Cu	126.7	22.86	24.33	22.64
Fe	56	10.10	10.48	10.11
7CN	182	32.83		32.60
$4H_2O$	72	12.99		13.62
$K_3Cu_2Fe(CN)_7,4H_2O$	554.3	100.00		100.00

Wahrscheinlich sind 3½ Mol. H_2O. BOLLEY. WONFOR gibt infolge eines Fehlers in der Berechnung der Analysen 5 Mol. H_2O an. WYROUBOFF.

b) *Kaliumcupriferrocyanide.* α) $K_4Cu_{20}[Fe(CN)_6]_{11},65H_2O$. — Man setzt $K_4Fe(CN)_6$ zu überschüssigem Cuprisalz und trocknet im Exsikkator. [Vgl. Darst. (2) von γ^2)]. — Der braunrote Nd. hat 2.91 (2.96) % K, 24.86 Cu, 12.92 Fe (ber. 3.18, 25.70, 12.52, GMELIN); verliert bis 100° 10.97 % und wird blau. RAMMELSBERG (*Pogg.* **74**, (1848) 66).

β) $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$. — Fällt als rotbrauner Nd. durch $K_4Fe(CN)_6$ aus wss. $CuCl_2$, $CuSO_4$ und $K_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$. REINDEL (*J. prakt. Chem.* **103**, (1868) 166; *Z. Chem.* **13**, (1870) 147). Fällt ebenso aus frisch bereiteten Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$ und $CuCl_2$. Bei Ggw. von NH_4Cl entsteht $(NH_4)_2K_2Cu_2[Fe(CN_6)]_2$, $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, dasselbe vielleicht in ammoniakalischen Lsgg. bei Ggw. von NH_4HCO_3. Frisch bereitete Lsg. von $CuSO_4$ gibt rotbraunes $3K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, $K_4Cu_2[Fe(CN)_6]_2$; bei Ggw. von NH_4Cl rotbraunes $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, $(NH_4)_2K_2Cu_2[Fe(CN)_6]_2$. Ebenso verhalten sich ammoniakalische Lsgg. von $CuSO_4$ bei Ggw. von NH_4HCO_3. — L. in wss. NH_3 und viel NH_4HCO_3. C. LUCKOW (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 836, 1429). Vgl. a. Cupriferrocyanid (S. 1344). [Da Analysen nicht ausgeführt wurden, ist die Zus. der Ndd. wohl zweifelhaft. P.] Vgl. a. S. 1345 unten und γ^1).

γ) $K_2CuFe(CN)_6$. — Kann nach Darst. (3) bis (5) unter *γ*[1]) nicht ohne Beimengung von Cuprosalz erhalten werden. MESSNER (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 380).

γ[1]) *Wasserfrei.* — 1. Man tröpfelt unter Schütteln wenig Cuprisalz-Lsg. in viel $K_4Fe(CN)_6$. MOSANDER (*Berzelius Lehrb.*). — 2. Man kocht Cu oder $Cu(OH)_2$ mit wss. $K_3Fe(CN)_6$ und läßt erkalten. PRUD'HOMME (*Monit. scient.* [4] 4, (1890) 899). — 3. Man kocht die Mutterlauge des Cuprosalzes mit den Kristallen unter Luftdurchleiten. MESSNER. (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 143). — 4. Man kocht $Cu_2Fe(CN)_6$ mit $K_4Fe(CN)_6$. MESSNER. — 5. Man fällt die w. Mutterlauge des $BaCuFe(CN)_6$ mit K_2SO_4 und Oxalat und filtriert schnell. MESSNER. — 6. Man kocht CuCN mit überschüssiger $K_3Fe(CN)_6$-Lsg. MESSNER. — Brauner Nd., der in einigen Augenblicken rot wird, MOSANDER; purpurnes Pulver, PRUD'HOMME; nach (3) bis (5) rotbraune Kristalle, nach (6) brauner kristallinischer Nd., aus der Lsg. beim Erkalten braunrote quadratische Prismen. MESSNER. Leitet elektrolytisch. BROWN (*Phil. Mag.* [5] 33, (1891) 82). — Unl. in k. W., in sd. W. geht ein Teil $K_4Fe(CN)_6$ und eine Spur unzersetzter Verb. über. MOSANDER. L. in wss. NH_3 und in Säuren ohne Zers. PRUD'HOMME.

	Berechnet von	GMELIN.	MOSANDER.
2K	78.4	22.12	20.56
Cu	64	18.06	18.47
Fe	56	15.80	16.14
6CN	156	44.02	44.96
$K_2CuFe(CN)_6$	354.4	100.00	100.13

γ[2]) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — 1. Man erwärmt überschüssiges $Cu_2Fe(CN)_6$ mit KCN-Lsg. Tröpfelt man in ein Gemisch von KCN und $K_4Fe(CN)_6$ allmählich $CuSO_4$-Lsg., so entsteht anfangs dieses Salz, das sich aber beim Erwärmen in überschüssigem KCN löst. Beim Erkalten scheidet es sich teilweise aus, wenn KCN mangelt. Ist genügend KCN vorhanden, so bildet sich eine Lsg. des Cuprosalzes. C. SCHULZ. — 2. Man setzt Cuprisalz zu überschüssigem $K_4Fe(CN)_6$ und trocknet bei 100°. RAMMELSBERG; REINDEL; WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [2] 12, (1869) 99). Vgl. dagegen *α*). — 3. Man löst $Cu_2Fe(CN)_6$ in h. konz. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ und läßt erkalten. WYROUBOFF (*Bull. soc. chim.* [2] 14, (1870) 147). — Tiefroter Nd., SCHULZ, RAMMELSBERG, WYROUBOFF, braunes Pulver (*Hatchett's Braun*; vgl. a. S. 1345), REINDEL. Wird (bei 100°, SCHULZ) über 100° wasserfrei, schm. bei höherer Temp. unter Zers., RAMMELSBERG, unter teilweiser, während vollständige erst beim Schmelzen mit einem Gemenge von $(NH_4)_2SO_4$ und NH_4NO_3 erfolgt. SCHULZ. L. in wss. KCN zu einer gelben Fl., die nach längerer Zeit Kristalle der Cuproverbindung gibt. Säuren zers. teilweise zu $Cu_2Fe(CN)_6$. KOH scheidet $Cu(OH)_2$ ab. SCHULZ.

	RAMMELSBERG.		RAMMELSBERG.	SCHULZ.	
	Ber. nach $KCuFe(CN)_5,H_2O$		Gefunden.	Gefunden.	
K	78.4	21.05	19.95	20.94	21.23
Cu	127.2	17.04	17.15	17.15	17.16
Fe	112	15.09	16.28	15.01	14.87
H_2O	36	4.84		4.82	4.83

RAMMELSBERG's Formel ist wohl durch obige zu ersetzen. REINDEL gibt die Formel $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ (vgl. unter *α*)) mit 24.17 (ber. 23.78) % H_2O. WYROUBOFF nimmt stillschweigend REINDEL's Formel an.

c) *Kaliumferrocupriferrocyanid.* $K_2Fe_2Cu_2[Fe(CN)_6]_2$ (?). — Behandelt man den Blausäurerückstand $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ mit Cuprisalzlösung, so erhält man einen violetten Körper (der nicht ganz rein ist). Wird durch Oxydation grün. Zersetzt sich beim Kochen mit Alkalihydroxyden und -karbonaten sehr langsam und unvollständig; aus der erhaltenen Lsg. läßt sich Cu durch H_2S fällen. Zersetzt man mit K_2CO_3, so erhält man aus der Lauge dasselbe Gemisch von farblosen und braunen Kristallen, das beim Kochen von Cupri-

ferrocyanid mit wss. $K_4Fe(CN)_6$ entsteht; Na_2CO_3 gibt eine gelbe Lauge, aus der sich braunes $Na_2CuFe(CN)_6$ (s. S. 1356) abscheidet. MESSNER (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 370).

D. *Kaliumcupriferricyanid.* — Soll unter Umständen durch $K_3Fe(CN)_6$ in Verb. [?] mit $Cu_3Fe_2(CN)_{12}$ (s. dieses, S. 1347) erhalten werden. C. LUCKOW.

E. *Kaliumcuprikarbonylferricyanid.* $KCu_6[Fe(CO)(CN)_5]_5$. — Die Lsg. von Kaliumkarbonylferrocyanid wird mit Cl behandelt, verdünnt und in überschüssige verd. schwache angesäuerte Lsg. von Cuprisalz unter heftigem Rühren gegossen. Der Nd. ist erst schmutziggelb (Kaliumcuprichlorokarbonylferrocyanid?) und wird allmählich mehr grün. — Dunkelgrüne amorphe, ziemlich hygroskopische Masse. — Die durch Zers. mit NaOH erhaltene Fl. bläut ein Gemisch von KJ, Stärke und verd. H_2SO_4; gibt in schwefelsaurer Lsg. mit $FeCl_3$ einen violettblauen Nd.; mit essigsaurer Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ einen apfelgrünen, etwas bräunlichen Nd.; mit schwefelsaurer Lsg. von $Co(C_2H_3O_2)_2$ einen lilafarbenen, etwas bräunlichen Nd.; mit schwefelsaurer Lsg. von $FeCl_2$ einen blauen Nd. Die alkal. Fl. zers. sich bei gewöhnlicher Temp. allmählich, schnell beim Sieden unter B. eines rostfarbenen Fe_2O_3 enthaltenden Nd. und einer sehr hellgelben Lsg., die $Na_4Fe(CN)_6$ und Natriumkarbonylferrocyanid enthält. J. A. MULLER (*Bull. soc. chim.* [3] 29, (1903) 1163).

	Berechnet.	MULLER. Gefunden.
K	2.62	2.55
Cu	25.59	25.80
Fe	18.74	18.64
C	24.14	23.48
O	5.37	
N	23.54	23.95

Die Analysenzahlen beziehen sich auf den Nd. aus $Cu(NO_3)_2$ und sind nach Abzug von 9.7 % H_2O, die das gewaschene und über H_2SO_4 getrocknete Prod. noch enthält, gegeben. Das Verhältnis des Gewichts von Cu : Fe ist bei Verwendung von $CuSO_4$ 1.389, von $Cu(NO_3)_2$ 1.384. Der Gehalt an K in dem aus $CuSO_4$ erhaltenen Nd. ist geringer als in dem aus $Cu(NO_3)_2$ fallenden. MULLER.

X. Lithium, Eisen und Kupfer. A. *Lithiumcuproferrocyanid.* $Li_2Cu_2Fe(CN)_6$. Man kocht CuCN mit $Li_4Fe(CN)_6$ und wenig Li_2SO_3 in H. — Farblose sechsseitige Prismen oder Würfel. J. MESSNER (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 142.)

B. *Lithiumcupriferrocyanid.* $Li_2CuFe(CN)_6$. — Man kocht alkalifreies $Cu_2Fe(CN)_6$ mit $Li_4Fe(CN)_6$. — Sehr kleine quadratische rote Blättchen oder kurze braunrote Nadeln. MESSNER.

XI. Natrium, Eisen und Kupfer. A. *Natriumferricuprosulfid.* $Na_2FeCu_3S_4$. — Aehnlich wie $K_2FeCu_3S_4$ (S. 1351) darzustellen. Die erkaltete Schmelze gibt mit Wasser eine tief smaragdgrüne Fl., da sich mit dem Natriumpolysulfid etwas FeS löst; zurück bleiben zahlreiche Kristallblättchen, die durch fortgesetztes Schlämmen von einem gewöhnlich beigemengten schwarzen lockeren Pulver (FeS?) zu trennen sind. Es ist sehr schwer, die letzten Spuren dieser Substanz zu entfernen. — Dunkelbronzegelbe äußerst dünne Blättchen von rhombischem Habitus, häufig durchbrochen und an den Rändern kammartig eingeschnitten, gepulvert dunkel schwarzbraun. Bei längerem Liegen an der Luft werden die Kristalle matt und erteilen dem W. eine schwach alkal. Rk. Im übrigen siehe S. 1351. SCHNEIDER.

	Berechnet von JÖRGENSEN.		SCHNEIDER. (Mittel).
2Na	46	10.94	10.98
Fe	56	13.32	14.68
3Cu	190.5	45.30	45.47
4S	128	30.44	30.09
$Na_2FeCu_3S_4$	420.5	100.00	101.22

Der Ueberschuß an Fe rührt von beigemengtem Pulver (s. oben) her. SCHNEIDER.

B. *Natriumferroferricuprosulfit.* $Na_2O,2FeO,Fe_2O_3,Cu_2O,6SO_2,16H_2O$. — Man fügt zu der Lsg. von 1 Mol. $CuSO_4$ und 2 Mol. $FeSO_4$ eine Lsg. von Na_2SO_3, bis der Nd. sich zur dunkelpurpurroten Fl. löst und läßt einige Stunden stehen. Versetzt man die purpurrote Fl. mit SO_2, so wird sie schwach grün. Beim Stehen an der Luft färbt sie sich von oben nach unten wieder purpurn und setzt Kristalle ab. — Fast schwarze, purpurbraun durchsichtige kleine Kristalle von kastanienbraunem Pulver. Verliert bei 100° 17.7 % bis 18.54 % H_2O (ber. für 12 Mol. 18.28) und wird schwarzbraun; bei höherer Temp. entweicht noch mehr W., aber zugleich SO_2. Der Glührückstand gibt an W. Na_2SO_4, $FeSO_4$ und $CuSO_4$ ab; zurückbleibt sehr schön rotes Fe_2O_3. L. in der 1000fachen Menge von k. W. zu einer braunroten Fl. Siedendes W. färbt schwarzbraun. Ll. in verd. H_2SO_4 ohne Abscheidung von Cu mit blauer Farbe; in k. verd. HCl ohne Abscheidung von CuCl mit grüner Farbe. Die erstere Lsg. verhält sich wie ein Gemisch von $FeSO_4$ und $CuSO_4$, die letztere gibt mit $BaCl_2$ keine Fällung, entfärbt sich nach Zusatz von NaCl beim Kochen und enthält dann H_2SO_4. Die k. wss. Lsg. wird durch $CaCO_3$ nicht gefällt. STROMEYER (*Ann.* **109**, 237; *J. B.* **1859**, 218).

	Berechnet.	STROMEYER. (Mittel). Gefunden.
Na_2O	5.26	5.46
Fe	18.96	18.20
Cu	10.75	10.48
SO_2	32.51	32.67

C. *Natriumkupferferrocyanide.* a) *Natriumcuproferrocyanide.* $Na_2Cu_2Fe(CN)_6$. α) *Mit* x *Mol.* H_2O. — Bildet sich immer beim Kochen von Eisen- und Kupfersalzen mit nicht überschüssigem NaCN in W. — 1. Man gibt eine kalt gesättigte Lsg. von NaCN,CuCN zu einer kalt gesättigten heißen Lsg. von $Na_4Fe(CN)_6$, kühlt schnell ab, läßt in einer H-Atmosphäre kristallisieren, saugt schnell ab und preßt zwischen Fließpapier. In der Luftleere über H_2SO_4 (nicht zu lange!) werden die Kristalle lufttrocken. — 2. Man kocht frisch dargestelltes von Cuprisalzen freies CuCN oder CuCl mit der Lsg. von $Na_2Fe(CN)_6$, filtriert heiß und kühlt unter Durchleiten von H und unter Zusatz von wenig Na_2SO_3 (zur Verhütung der Oxydation). — 3. Man gibt in W. aufgeschlämmtes CuCN in sd. Lsg. von $Na_4Fe(CN)_6$ und läßt (a) erkalten, oder (b) man kocht, filtriert vom amorphen Nd. ab und läßt die Lauge erkalten. — Farblose oder schwach gelb gefärbte sechsseitige Prismen, nach (3, a) im Gemenge mit scharf ausgebildeten Oktaedern, mit 27.5 % H_2O, die nicht bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden können. Wird an der Luft unter langsamer Oxydation braun. Verliert bei 100° unter teilweiser Braunfärbung seine kristallinische Struktur und gibt einen Teil des W. ab. Zerfällt bei 180° vollständig in ein amorphes braunes noch W. enthaltendes Pulver. Wird über 200° unter Erglimmen zerstört. — Unl. in W., A., Aether. L. in Alkalicyaniden unter Zers. in NaCN,CuCN und $Na_4Fe(CN)_6$. Färbt sich in k. W. braun und verliert langsam die kristallinische Struktur; schneller durch h. W. und beim Kochen zersetzt. Wird zerstört durch Säuren und Alkalien. Durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4 enstehen die drei Sulfate. — Die Mutterlauge verhält sich beim Versetzen mit verd. Säuren ähnlich wie b). MESSNER (*Z. anorg. Chem.* **8**, (1895) 371).

	Wasserfrei.	MESSNER.	
Na	11.96	11.71	11.86
Cu	32.92	32.65	32.77
Fe	14.56	14.27	14.44
CN	40.56	41.32	40.98
$Na_2Cu_2Fe(CN)_6$	100.00	99.95	100.05

Die Zahlen sind aus zwei Präparaten mit 27.45 % und 27.58 % H_2O (vgl. oben) berechnet. MESSNER.

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O (?). — Konnte nicht erhalten werden; die Färbung des Präparats ist wohl durch Verunreinigungen bedingt. MESSNER. — Man kocht Berlinerblau mit NaOH, fällt mit dieser Lsg. wss. $CuSO_4$, wäscht den Nd. etwas und behandelt mit überschüssigem NaCN. — Tiefbraunrote Kristalle. Unl. in W., A. und Aether. Sd. W. löst etwas $Na_4Fe(CN)_6$. Säuren scheiden weißes $Cu_4Fe(CN)_6$ ab, das sofort in die Cupriverbindung übergeht. KOH zers. zu Cuprooxyd. C. SCHULZ (*J. prakt. Chem.* 68, (1856) 268).

	Berechnet.	SCHULZ. Gefunden.	
Na	10.90	11.54	12.03
Cu	30.33	30.25	30.26
Fe	13.27	13.26	13.25
H_2O	8.53	8.53	8.71

b) *Natriumcupriferrocyanide.* $Na_2CuFe(CN)_6$. α) *Mit* x *Mol.* H_2O. — Entsteht immer beim Kochen der Lsgg. von Cuprisalzen und $Na_4Fe(CN)_6$. — 1. Man kocht reines $Cu_2Fe(CN)_6$ 1 bis 2 Stdn. mit wss. $Na_4Fe(CN)_6$, filtriert vom amorphen Rückstand und läßt erkalten. Die Mutterlauge läßt sich an der Luft noch weiter eindunsten, wenn man die obere Kruste zeitweise zu Boden schüttelt. Kocht man kürzere Zeit, so erhält man einen amorphen hellgrünen Körper, der sehr leicht zersetzlich ist und nicht frei von anderen Beimischungen erhalten werden kann. — 2. Man kocht CuCN mit wss. $Na_3Fe(CN)_6$. — 3. Man kocht die Kristalle von a, α) mehrmals in der Mutterlauge unter Durchleiten eines kräftigen Luftstromes auf. — Läßt sich durch Waschen mit W. völlig von der Mutterlauge befreien. — Braune stumpfe vierseitige quadratische Prismen, je nach Größe glänzende Kristalle oder mit schönem Kupferglanz versehene Kristallmassen. Verhält sich beim Erhitzen wie a, α). Unl. in k. W., in Monaten nicht merklich verändert. Zersetzt durch sd. W., verd. Säuren und Alkalien. L. in wss. KCN. unter Entw. von CN und Umsetzung in Alkalicuprocyanid und Alkaliferrocyanid. Die Mutterlauge gibt mit verd. Säuren einen weißen, amorphen, käsigen Nd. (von $CuH_2Fe(CN)_6$ (?), der sich schnell unter Abgabe von HCN zersetzt, sich frisch gefällt in Aetzalkali und Alkalikarbonat, nicht nach kurzem Stehen in der Lauge löst. MESSNER (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 374; 9, (1895) 143).

	Wasserfrei.	MESSNER.	
Na	14.32	14.28	14.46
Cu	19.70	19.92	19.74
Fe	17.43	17.31	17.12
CN	48.55	48.44	48.37
$Na_2CuFe(CN)_6$	100.00	99.95	99.69

β) *Mit* 2 *Mol.* H_2O (?). — Man verfährt wie bei a, β) unter Anwendung von nicht genügendem NaCN. — Rubinrote kleine Kristalle, u. Mk. kurze Prismen. Eigenschaften analog denen von a, β). Verliert bei 100° H_2O und wird schwarz. C. SCHULZ.

	Berechnet.	SCHULZ. Gefunden.	
Na	13.18	13.98	13.14
Cu	18.34	18.78	18.25
Fe	16.05	15.97	16.23
H_2O	7.74	7.69	8.14

XII. Baryum, Eisen und Kupfer. A. *Baryumferrocuprosulfide.* — Sind die Hauptbestandteile der *Rohsteine* bei Verhüttung baryumhaltiger Erze. JOSSA u. KURNAKOFF (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 45, (1886) Nr. 16; *Dingl.* 271, (1889) 174).

B. *Baryumkupferferrocyanide.* a) *Baryumcuproferrocyanid.* $BaCu_2Fe(CN)_6$. — Wenn man CuCN mit wss. $Ba_2Fe(CN)_6$ kocht, so erhält man beim Abkühlen farblose sechsseitige Prismen. Das Salz ist aber immer mit $Ba_2Fe(CN)_6$ gemengt, von dem wegen der Unlöslichkeit des $Cu_4Fe(CN)_6$ in W. ein Ueberschuß genommen werden muß. MESSNER (*Z. anorg. Chem.* 8, (1895) 388).

b) *Baryumcupriferrocyanid.* $BaCuFe(CN)_6,xH_2O$. — Man kocht $Cu_2Fe(CN)_6$ mit wss. $Ba_2Fe(CN)_6$, filtriert schnell durch einen Heißwassertrichter, saugt noch warm ab, wäscht mit W. und trocknet in der Luftleere über H_2SO_4. — Braune mkr. kleine quadratische Prismen. MESSNER.

	Wasserfrei.	MESSNER.	
Ba	33.23	33.02	32.98
Cu	15.35	15.31	15.53
Fe	13.58	13.67	13.38
CN	37.84	37.98	38.10
$BaCuFe(CN)_6$	100.00	99.98	99.99

Der Gehalt an H_2O ist nicht berücksichtigt. MESSNER.

XIII. Strontium, Eisen und Kupfer. A. *Strontiumcuproferrocyanid.* $SrCu_2Fe(CN)_6$. — Analog dem Baryumsalze. MESSNER.

B. *Strontiumcupriferrocyanid.* $SrCuFe(CN)_6,xH_2O$. — Darst. und Eigenschaften wie beim Baryumsalze. MESSNER.

	Wasserfrei.	MESSNER.	
Sr	24.11	24.05	24.14
Cu	17.45	17.32	17.55
Fe	15.44	15.51	15.46
CN	43.00	43.12	42.85
$SrCuFe(CN)_6$	100.00	100.00	100.00

Der Gehalt an H_2O ist nicht berücksichtigt. MESSNER.

XIV. Calcium, Eisen und Kupfer. A. *Calciumcuproferrocyanid.* $CaCu_2Fe(CN)_6$. — Analog dem Baryumsalze. MESSNER (*a. a. O.*, 388).

B. *Calciumcupriferrocyanid.* $CaCuFe(CN)_6,xH_2O$. — Darst. und Eigenschaften wie beim Baryumsalze. MESSNER (*a. a. O.*, 387).

	Wasserfrei.	MESSNER.	
Ca	12.69	12.73	12.90
Cu	20.08	20.13	19.97
Fe	17.76	17.72	17.57
CN	49.47	49.41	49.56
$CaCuFe(CN)_6$	100.00	99.99	100.00

XV. Magnesium, Eisen und Kupfer. A. *Magnesiumcuproferrocyanid.* $MgCu_2Fe(CN)_6,xH_2O$. — Man kocht CuCN mit $Mg_2Fe(CN)_6$, zweckmäßig unter Zus. von wenig $MgSO_3$, in H, filtriert rasch, läßt in H erkalten, preßt bald zwischen Fließpapier und trocknet einige Stunden in der Luftleere. — Farblose schön ausgebildete sechsseitige Prismen, zuweilen in Mischung mit Oktaedern [vgl. Natriumsalz (S. 1355)], namentlich bei größerer Konzentration der Mutterlauge und kurzem Erhitzen bis zum starken Sieden, gelb bei unreinem CuCN. Viel unbeständiger als die Alkaliverbindungen. Verliert bei längerem Stehen in der Mutterlauge die kristallinische Struktur. Bei längerem Liegen in trocknem Zustande im Exsikkator oder an der Luft Braunfärbung und Zerfall. MESSNER (*a. a. O.*, 384).

	Wasserfrei.	MESSNER.	
Mg	6.62	6.70	6.85
Cu	34.91	34.84	35.16
Fe	15.44	15.30	15.13
CN	43.02	42.68	42.55
$MgCu_2Fe(CN)_6$	99.99	99.52	99.69

Die Zahlen sind aus den an Präparaten mit 19.07 % und 19.44 % H_2O gefundenen auf wasserfreies Salz umgerechnet. MESSNER.

B. *Magnesiumcupriferrocyanid.* $MgCuFe(CN)_6,xH_2O$. — Man kocht alkalifreies $Cu_2Fe(CN)_6$ mit wss. $Mg_2Fe(CN)_6$, filtriert und trocknet in der Luftleere über H_2SO_4 bis zur Lufttrockenheit. Gewichtskonstanz ist, wie bei A.), nicht

zu erzielen. — Violettbraune Kristalle von ähnlichen Eigenschaften wie das Natriumsalz (S. 1356) aber leichter zersetzbar. MESSNER (*a. a. O.*, 386).

	Wasserfrei.	MESSNER.	
Mg	8.02	7.88	7.91
Cu	21.15	21.32	21.47
Fe	18.71	18.70	19.03
CN	52.12	52.03	52.19
$MgCuFe(CN)_6$	100.00	99.93	100.60

Die Zahlen sind aus den an Präparaten mit 44.28 % und 44.49 % H_2O erhaltenen auf wasserfreies Salz umgerechnet. MESSNER.

XVI. Aluminium, Eisen und Kupfer. A. *Legierungen.* — Die Legierungsfähigkeit des Cu mit Fe wird erhöht, wenn man der Schmelze Al zusetzt. Die günstigsten Verhältnisse sind 40 bis 60 T. Cu, 60 bis 40 T. Fe unter Zusatz von 8 % bis 20 % Al. Die Legierungen sind homogen, sehr feinkörnig und haben hohe Druck- und Zugfestigkeit. DANNERT (*D. R.-P.* 192735 (1906)). — Legierungen mit 8.9 % Al, 1.3 % Fe, 89.3 % Cu und 8.6 % Al, 2.8 % Fe, 88.1 % Cu springen nach 2 1/2 Jahren, wenn sie kalt gewalzt sind, nicht nach Walzen in der Hitze. WINGFIELD (*Rev. Mét.* **5**, (1908) 449).

B. *Magnesiumaluminiumferrioxyd mit Ferricuprisulfid.* $2MgO,[Al_2,Fe_2]O_3,Fe_2S_3,2CuS,4H_2O$. — Der *Valeriit* ist nierenförmig, ohne Spur von kristallischer Struktur. Metallglänzend, von der Farbe des Pyrrhotits (Magnetkieses). Wird schon vom Nagel geritzt und gibt auf Papier einen starken dunkel-graubraunen Strich. D. 3.14. Gef. 26.34 % Fe, 2.73 Al, 17.77 Cu, 6.34 Mg, 22.54 S, 10.77 H_2O, 0.23 K, 0.45 Na, 0.18 Ca. BLOMSTRAND (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Handl.* **1870**, 19).

XVII. Silicium, Eisen und Kupfer. A. *Eisenkupfersilicid.* — Im Calciumcarbid des Handels fanden sich Stücke von mehreren cm Durchmesser von strahlig kristallinischem Bruch, ziemlicher Sprödigkeit und großer Beständigkeit gegen Chemikalien. Sd. HCl griff nicht an, sd. Königsw. sehr langsam. Schm. Aetzalkalien und Alkalikarbonate zers. Es lag ein Gemenge von rein grauen sehr spröden Stücken (α) mit der Härte 8 bis 9, überwiegenden schwach rötlich schimmernden zäheren (β) mit der Härte 7 bis 8 und wenigen schalenartigen innen grauen, auf der Oberfläche hell messinggelben Krusten (γ) vor. AHRENS (*Z. angew. Chem.* **1900**, 439).

		AHRENS.	
	α	β	γ
Fe	60.62	51.58	58.5
Cu	4.66	23.76	21.9
Si	27.00	24.00	19.6
C	(1)	(1)	
P	1.97		

(1) Der Rest dürfte wesentlich C sein.

B. *Eisencuprisilikate.* a) *Ferro- oder Ferroferricuprisilikat.* — *Kupferpecherz* wird teils als ein Gemenge von Chrysokoll (vgl. $CuSiO_3,2H_2O$, S. 1182) und Brauneisenstein oder Ferrisilikat, teils als diese Verb. betrachtet, letzteres z. B. von CORNU (*Z. prakt. Geol.* **16**, (1908) 449; *C.-B.* **1909**, I, 212) und von NICOLAU (*Ann. scient. Univ. Jassy* **3**, 103; *C.-B.* **1905**, II, 569). Ist das erste Umwandlungsprodukt des Kupferkieses. D. 2.77. CORNU. Gef. 7.39 % FeO, 47.64 Fe_2O_3, 12.46 CuO, 16.37 SiO_2, 14.39 H_2O; außerdem 0.93 Al_2O_3, 0.82 CaO. NICOLAU. Vgl. a. Manganoferricuprisilikat.

b) *Ferricuprisilikate.* — *Resanit* bildet olivgrüne derbe Massen. D. 2.06. Durch HCl leicht zersetzt. CLEVE (*Am. J. sci. (Sill.)* [3] **4**, (1872) 236). Gef. 9.91 % Fe_2O_3, 23.18 CuO, 35.08 SiO_2, Gewichtsverlust bei 100°: 23.15 %, beim Glühen noch 8.53 %. FIEBELKORN (*Oefvers. af k. Vetensk. Akad. Handl.* **1872**; *Rammelsbergs Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 2, (1875) 699). — Eine *Raffinationsschlacke* von hellroter Farbe, großer Härte und Festigkeit, D. 2.987, enthielt: L. in HNO_3 und HCl 2.50 % Cu, 27.05 CuO, 0.25 Fe_2O_3, 0.43 Al_2O_3; unl. in Säuren 8.64 CuO, 11.69 Fe_2O_3, 49.24 SiO_2. BERRY (*Am. Chem. J.* 8, (1886) 429).

C. *Kaliumnatriumferrocuprisilikat.* — *Litidionit* heißt die blaue Glaskruste gewisser Lapilli des Vesuvs von der Zus.: 71.57 % SiO_2, 6.49 CuO, 4.02 FeO, 6.78 Na_2O, 10.92 K_2O. D. 2.535. SCACCHI (*Z. Kryst.* 5, (1881) 600).

D. *Magnesiumaluminiumferricuprisilikat.* — *Venerit* findet sich in gewöhnlich stark verunreinigten dünnen durchsichtigen Blättern. Mineral von Springfield, Penn., zeigte korr.: 17.58 % CuO, 5.35 Fe_2O_3, 0.29 FeO, 14.67 Al_2O_3, 18.55 MgO, 30.73 SiO_2, 12.83 H_2O. STERRY HUNT (*Z. Kryst.* **1**, 498; *J. B.* **1877**, 1319). Vgl. a. HAWES (*Trans. Am. Inst. Min. Eng.* **1876**; *Rammelsberg's Handb. Mineralchem.* 2. Aufl., 1. Suppl., **1886**, 254).

XVIII. Chrom, Eisen und Kupfer. — Eine Legierung aus Aluminiumbronze und Ferrochrom ist sehr fest, sehr hart und gut schmiedbar. C. BERG (*D. R.-P.* 90723 (1896)).

XIX. Mangan, Eisen und Kupfer. A. *Kupfereisenmangan.* — Aus Cu oder Kupfermangan und aus Eisenmangan. SPERRY (*Brass World* **1**, 255; *Metall.* **3**, (1906) 228). — Mit 11 % bis 15 % Mn graulichweiß, sehr zähe, von seidenartigem Bruch. Elektrische Leitfähigkeit des hart gezogenen Drahtes in Prozenten derjenigen des hartgezogenen Cu: bei 85 % Cu, 3.72 Fe, 11.28 Mn: 3.7; bei 85.62 Cu, 2.55 Fe, 11.83 Mn: 4.4; bei 84.20 Cu, 2.09 Fe, 13.71 Mn: 4.43; bei 83.56 Cu, 1.35 Fe, 15.09 Mn: 2.77. SPERRY. Der spezifische Widerstand einer Legierung aus 80.82 % Cu und 19.12 % Eisenmangan nimmt beim wiederholten Erwärmen und Abkühlen zwischen 20° und 100° jedesmal ab. Nach Erhitzen auf Rotglut ist der Temperaturkoeffizient für 1° $+0.0_452$; der einer Legierung mit 70.65 % Cu zwischen 20° und 100° -0.0_424, nach wiederholtem Erhitzen auf Rotglut $+0.0_421$, 0.0_468, 0.0_3192; der einer Legierung mit 80.4 % Cu hart $+0.0_422$, nach dem Anlassen, Walzen und Wideranlassen -0.0_445. Der spezifische Widerstand ϱ und der Temperaturkoeffizient α sind bei Legierungen mit x % Cu (h. = hart, a. = angelassen):

x		100	99.26	91.88	86.98	80.40	70.65
ϱ		1	1.19	11.28	20.4	27.5	45.1
$10^6 \times \alpha$	h.	3202	2167	138	16	22	— 24
	a.			184	80	66	21

NICHOLS (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **39**, (1890) 471). Andere physikalische Eigenschaften bei SPERRY.

B. *Manganoferricuprimanganat* (?). — *Kupferschwärze* ist diese Verb. oder ein Gemenge der Hydroxyde. Bräunlich- oder bläulichschwarz, amorph, in Trauben oder Nieren oder als Ueberzug. Gef. 30.05 % MnO, 29.0 Fe_2O_3, 11.5 CuO, 29.45 H_2O. DUMENIL (*Chem. Forsch.*, 311); JOY (*Pogg.* **80**, (1850) 286). — *Pelokonit* ist bläulichschwarz, derb. D. 2.5 bis 2.6, Härte 3. Vielleicht ein Gemenge von Kupferschwärze mit SiO_2. KERSTEN (*Schw.* **66**, (1832) 7); RICHTER (*Pogg.* **21**, (1831) 590).

C. *Manganomanganiferricuprisilikat.* — Manches *Kupferpecherz* [vgl. XVII, B, a] ist vielleicht diese Verb. Ein Mineral aus Mexiko enthielt 28.59 % CuO, 10.94 Fe_2O_3, 17.53 MnO + 3.60 O, 27.98 SiO_2, 8.30 H_2O, neben 0.52 CaO, 1.54 ZnO, 0.35 CoO, 0.15 Al_2O_3, 0.41 PbO; ein anderes 14.20 CuO, 9.35 Fe_2O_3, 38.53 MnO + 7.89 O, 11.95 SiO_2, 11.61 H_2O, neben 0.80 ZnO, 0.95 CoO, 2.41 CaO, 2.35 MgO, 0.16 SO_3. HUTCHINGS (*Chem. N.* **34**, 141; **36**, 18; *J. B.* **1876**, 1244; **1877**, 1311).

XX. Arsen, Eisen und Kupfer. A. *Legierung.* — Ein antikes Speerende hatte 97.226 % Cu, 1.322 Fe, 1.348 As, neben 0.279 Au, 0.076 Pb und einer Spur Sn. FLIGHT (*Ber.* **7**, (1874) 1461; *J. B.* **1875**, 1036).

B. *Ferrocuproarsenid.* $4Fe_2As,Cu_2As$. — *O'Rileyit* ist auf frischer Fläche stahlgrau metallglänzend, Härte 5.3; enthält im Mittel 43.88 % Fe, 13.28 Cu, 37.03 As. WALDIE (*Proc. Asiat. Soc. Bengal.* **1870**, 279; *Chem. N.* **23**, (1871) 4).

C. *Ferricupriarsenate.* a) $Fe_2O_3,3CuO,As_2O_5,3H_2O$; *bzw.* $2Fe(OH)_3,Fe_2(AsO_4)_2,3Cu(OH)_2,Cu_3(AsO_4)_2$. — *Chenevixit* ist dunkelgrün, glasglänzend, derb. D. 3.93 (? DANA). Härte 4.5. Gef. 25.10 % Fe_2O_3, 31.70 CuO, 32.20 As_2O_5 (auch 2.30 P_2O_5), 8.66 H_2O. 0.34 CaO, CHENEVIX u. PISANI (*Compt. rend.* **62**, (1866) 690); 27.37 % Fe_2O_3, 26.31 CuO, 35.14 As_2O_5, 9.33 H_2O (mit den Verunreinigungen Summe 99.41), HILLEBRAND (*Rammelsberg's Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl., 1. Suppl. **1886**, 62); 26.94 % Fe_2O_3, 26.88 CuO, 34.62 As_2O_5, 9.25 H_2O (mit den Verunreinigungen Summe 99.62). MACKENZIE (*Min. Mag.* **6**, 181; *Rammelsberg* 2. Suppl., 157).

b) $2Fe_2O_3,CuO,2As_2O_5$. — Diese Zus. soll die schwarze, in dünner Lage rotbraun durchscheinende, triklin kristallisierende Schicht, die sich auf den mit Cuprisalzen imprägnierten Tonkugeln beim Deaconprozeß allmählich bildet, haben. ARZRUNI u. SCHÜTZ (*Z. Kryst.* **23**, (1894) 529).

D. *Ferrocuprosulfarsenite.* — Natürlich als *Fahlerz.* Siehe unter Cu und Sb (S. 1254).

E. *Ferrocuprosulfarsenat.* $3FeS,4Cu_2S,As_2S_5$. — Der *Epigenit* hat nach GROTH (*Tabell. Uebers.* **1898**, 39) vorstehende Formel, nach SANDBERGER (*N. Jahrb. Miner.* **1868**, 414; **1869**, 205; *Erzgänge* **1885**, 391) $3FeS,3Cu_2S,As_2S_5$; nach RAMMELSBERG (*Mineralchem.* **1875**, 122) $6FeS,3Cu_2S,9CuS,2As_2S_3$. Er kristallisiert rhombisch in kleinen, dem Arsenkies ähnlichen kurzprismatischen Kristallen. D. 4.45. Stahlgrau, mit schwarzen und blauen Anlauffarben. Analyse: TH. PETERSEN (*Pogg.* **136**, 502; *J. B.* **1869**, 1197).

XXI. Wismut, Eisen und Kupfer. *Antimonwismuttrisulfid-Ferrocuprisulfid.* $2Sb_2S_3,7Bi_2S_3,5FeCuS_2$. — *Histrixit* bildet stahlgraue stark metallglänzende orthorhombische strahlig angeordnete Kristalle. Härte etwa 2. Gef. 9.70 % Sb, 56.00 Bi, 5.31 Fe, 6.49 Cu, 23.53 S, zusammen 101.03. PETTERD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, (1902] 466).

XXII. Zink, Eisen und Kupfer. A. *Kupfereisenzink.* — *Eisenbronzen* werden durch Einw. von schmelzendem Zn auf FeS und Zusammenschmelzen dieser Legierung mit Cu

erhalten. Bott (*J. Soc. Chem. Ind.* **11**, (1892) 693). Seewasser greift eine Legierung aus 57 % Cu, 42 Zn, 0.5 bis 1 Fe stark an, indem Zn ausgelaugt wird. Diegel (*Verh. Ver. Gewerbfl.* **1903**, H. 3; *St. u. Eisen* **24**, (1904) 568). — *Aich-* oder *Sterrometall* (vgl. a. S. 1285) mit 60 % Cu, 1.8 Fe, 38.2 Zn. Läßt sich kalt und rotglühend bearbeiten und nähert sich durch Zähigkeit und Dehnbarkeit dem Schmiedeisen. D. 8.37 bis 8.40. Aich (*Armengaud's Génie industr.*, März **1861**, 126; *J. B.* **1861**, 894). Die Festigkeit ist so groß, weil durch den Zusatz von Fe das schwächende bei 450° schmelzende Eutektikum des Kupferzinks mit 61 % Cu entfernt wird; sie ist namentlich groß bei hoher Temp., z. B. bei 500° 4.1 (2.8 beim Kupferzink). Roberts-Austen (*Fourth Rep. Alloys Research Committee*; *Engng.* **63**, (1897) 253). Ueber die Anwendbarkeit des ersten und eines ähnlichen Sterrometalls s. de Paradis (*Dingl.* **160**, 135; *J. B.* **1861**, 894). Man löst in geschmolzenem Cu und Zn bei 900° manganhaltiges Fe [das Mn dient wohl nur zur Desoxydation]. Dick (*D. R.-P.* 28546 (1884); *Dingl.* **255**, (1885) 73). Zn kann durch Sn ersetzt werden. Dick. Vgl. a. unter XXIV, E). Das Fe kann als Rost durch mechanische Einw. von Wind und Wetter oder als Ferrokarbonat durch die lösende Wrkg. des Regen- oder Schneewassers entfernt werden. Habermann (*Verh. naturf. Ver. Brünn* XLIII; *C.-B.* **1905**, II, 379). — *Eisensilber* besteht aus 40 % Cu, 35 Fe, 25 Zn. Pidot (*D. R.-P.* 67101 (1892)). — *Lagermetall* wird durch Zusammenschmelzen von 10 T. Cu, 10 T. Fe und 18 bis 20 T. Zn erzeugt. Koppel (*Dingl.* **244**, (1882) 210). — *Sorel's weisses Messing* aus 80 T. Zn, 1 T. Cu und 1 T. Gußeisen hat Ansehen und Bruch des Zn, ist so hart wie Cu, zäher als Gußeisen, läßt sich drehen, feilen und bohren und rostet selbst an feuchten Orten nicht. Sorel (*Ann. Min.* [3] **17**, 647; *Polyt. Notizbl.* **1854**, 319; *J. B.* **1854**, 779). — Ueber die Leitfähigkeit von österreichischem *Kanonenmetall* [von dem keine Analyse angegeben ist] siehe Matthiessen (*Rep. Brit. Assoc.* **1864**, 129). — Ueber Kupferzink mit kleinen Mengen Fe vgl. S. 1283).

B. *Mit Bor.* — Man führt in Boreisenkupfer (S. 1342) Zn ein. Hall.

C. *Mit Aluminium und Magnesium.* — Eine Legierung aus 99.02 % Al, 0.61 Cu, 0.01 Zn, 0.31 Fe, 0.04 Mg ist silberweiß. D. 2.7. Sehr elastisch. Zäher als Cu. Besonders widerstandsfähig gegen Seewasser. Von Säuren, außer HCl, kaum angreifbar. Chambaud (*Am. P.* 856392; *Electrochem. Ind.* **5**, (1907) 285).

D. *Mit Mangan.* a) *Legierung.* — Eine Legierung mit etwa 60 % Cu, 38 % Zn, sowie Fe und Mn saigert nicht. Sie ist als *Hochspannungsbronze* bekannt. S. Kern (*Chem. N.* **98**, (1908) 273).

b) *Mischkristalle von* $MgSO_4$,$MnSO_4$,$ZnSO_4$,$FeSO_4$,$CuSO_4$. — Bläulich. Von der Form des $FeSO_4,7H_2O$. Gef. 7.7 % MgO, 3.3 MnO, 6.02 ZnO, 2.02 FeO, 6.16 CuO, 28.1 SO_3, 45 H_2O. Aus derselben Lsg. setzten sich mehrere andere, nicht genau untersuchte Mischkristalle ab. Schäuffele (*J. Pharm.* [3] **21**, 81; *J. prakt. Chem.* **55**, (1852) 378).

XXIII. Zinn, Eisen und Kupfer. A. *Kupfereisenzinn.* — Viele antike Bronzen sind eisenhaltig. Vgl. Skinder (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 209; *C.-B.* **1909**, I, 702); s. a. S. 1309 ff. Eine dieser Bronzen, die bei Lalajant ausgegraben wurde, enthielt neben 9.63 % Sn und 2.19 % Fe auch 1.27 % Sb; D. 8.45. Skinder (*Mitt. Kaukas. Mus.* **3**, (1907) 1; *C.-B.* **1908**, I, 220). — Ein bei einem antiken Bronzeofen gefundenes, oberflächlich verrostetes Gefäßbruchstück enthielt 72 % Cu, 9 Sn, 4 Fe, 3 erdige Stoffe, 12 CO_2, O und Verlust. Hunt (*Edinb. phil. J.* **50**, 59; *J. B.* **1851**, 686). — *Französisches Lagermetall*, weißgrau mit gelblichem Ton, sehr hart, mit 25 % Cu, 5 Sn, 70 Fe. Bischoff.

B. *Mit Schwefel.* — Bronze hatte sich in einem an organischen Stoffen reichen Schlamm mit mkr. Tetraedern mit 5.07 % Sn, 31.05 Fe, 33.97 Cu, 27.09 S überzogen. Chuard (*Compt. rend.* **113**, (1891) 194). — Hierher gehört vielleicht auch *Zinnkies* [vgl. unter D, b)].

C. *Mit Antimon* — *Hactshone's Metall* für Lagerschalen (*Deutsche Gewerbeztg.* **1861**, 38).

D. *Mit Zink.* a) *Legierungen.* — Ueber japanische Bronzen vgl. Maumené (*Compt. rend.* **80**, 1009; *J. B.* **1875**, 1036). S. a. S. 1316.

b) *Zinkferrocuprocuprisulfostannat.* $Cu_2S,(Zn,Fe,Cu)S,SnS_2$. — Der *Zinnkies* oder *Stannit* ist nach Spencer (*Miner. Soc. London* **13**, (1901) 63; *Z. Kryst.* **35**, (1902) 476) $FeCuS_2,CuSnS_2$, nach Adger (*Chem. N.* **25**, (1872) 259) $8(Zn,Fe,Cu_2)S,3SnS_2$, nach anderen obige Verb. — Wahrscheinlich tetragonal. Gewöhnlich derb oder körnig. D. 4.3 bis 4.52. Härte 4. Metall- bis diamantglänzend, stahlgrau bis eisenschwarz, auch bronzefarben und bläulich angelaufen. Ueber Zusammenhang zwischen Mol.-Vol. und kristallographischen Eigenschaften vgl. Prior (*Miner. Mag. a. J. Miner. Soc. London* **13**, 217; *Z. Kryst.* **41**, (1905) 409). Gibt im Funkenspektrum die Linien des Cu, Zn, und für Sn α (452); die Fe-Linien treten vorübergehend bei Zusatz von HCl mehr hervor. De Gramont (*Compt. rend.* **118**, (1894) 593). — Der Gehalt an Fe schwankt zwischen 4.99 % und 23.30 %, der Gehalt an Zn zwischen 0.75 % und 0.11 %. Kristallisiert: 28.56 % Cu, 10.93 Fe, 25.21 Sn, 3.71 Sb, 2.06 Pb, 0.88 Ag, 27.83 S, zusammen 99.18. Prior bei Spencer. S. a. die *Analysen* von

KLAPROTH (*Beitr.* **5**, (1860) 230), KUDERNATSCH (*Pogg.* **39**, (1836) 146), JOHNSTON (*Rep. Geol. Cornwall* **1839**; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **1**, (1842) Nr. 10), MALLET (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **17**, (1854) 33), RAMMELSBERG (*Pogg.* **68**, (1846) 518; **88**, (1853) 603; *Mineralchem.* **1860**, 121; **1875**, 77), ADGER, DOMEYKO (*Miner.* **1879**. 224), HEADDEN (*Am. J. Sci.* (*Sill.*) [3] **45**, (1893) 106), ZIESSLER (*Z. d. geol. Ges.* **49**, (1897) 131). Nach WEISSENBACH enthält der Stannit aus Cornwall 0.02 % Ag und 28 Cu, der von Zinnwald 0.017 Ag und 24.6 Cu. Vgl. a. S. 1313.

c) Außerdem *mit Aluminium und Antimon.* — Ueber *Duranametall* siehe S. 1284.

XXIV. Blei, Eisen und Kupfer. A. *Kupferbleieisen.* — Aegyptische Bronze bei FLIGHT (*J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 194). Vgl. a. S. 1331.

B. *Bleieisenkupfersulfide.* — Sind die Hauptbestandteile der *Bleisteine.* Der Gehalt an Fe kann tief sinken. SCHERTEL (*Jahrb. Sachsen* **1887**, II, 10; *Dingl.* **271**, (1889) 21). Vgl. a. $PbS,3Cu_2S$ (S. 122). Siehe ferner FULTON u. GOODNER (*Bull. Am. Inst. Min. Eng.* **24**, (1908) 959; *Sc. Abstr.* [A] **12**, (1909) 109).

C. *Mit Arsen. Bleiferricuprisulfatphosphatarsenat.* — Manche Varietäten des *Beudantits* sind kupferhaltig. RAMMELSBERG (*Pogg.* **100**, (1857) 581); HARTLEY (*Miner. Mag.* **12**, 223; *Bull. soc. franç. minér.* **23**, 233; *C.-B.* **1901**, I, 417).

D. *Mit Antimon und Arsen.* — Beim Hüttenbetriebe als *Bleispeisen.* SCHERTEL. — *Legierungen* mit 75 % Pb als Lagermetall, mit 60 % Pb zum Auskleiden von Ventilen. FRANSIS EYRE Co. (*D. R.-P.* 148929 (1902)).

E. *Mit Zink.* — *Deltametall* (vgl. a. S. 1285) enthält im Durchschnitt 56 % Cu, 40 Zn, als Rest Fe und Pb, auch wohl Mn [letzteres jedenfalls von der Darst. her]. Man setzt Eisenzink mit 5 % Fe zu Cu oder Messing und entfernt Oxyde durch Kupfermangan. Sehr hart und zähe, dabei walz-, schmied- und ziehbar. DICK (*Engl. P.* 2484 (1882); *Iron* **63**, (1883) 164; *Z. Opt. Mechan.* **1883**, 82; *C.-B.* **1883**, 556). Das fein gestrickte Gefüge bringt die Festigkeit bis zur Doppelten des Messings. Durch Abschrecken wird das Gefüge filzig, die Härte (bei 3 % Fe) 3.2 bis 3.3; Walzen und Ziehen macht das Gefüge faserig. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamb.* **1894**, 99). Koeffizient der Elastizität 11697, der kubischen Zusammendrückbarkeit 0.00001021, Poisson's μ 0.3399. AMAGAT (*Compt. rend.* **108**, (1889) 1200). Mit 55.80 % bis 55.94 % Cu, 40.07 bis 41.61 Zn, 0.81 bis 1.38 Mn, 0.86 bis 1.28 Fe, 0.72 bis 1.82 Blei. HAMPE (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 893). Mit 60.54 % Cu, 36.92 Zn, 1.33 Fe, 1.14 Pb, Mn in Spuren. SONNE (*Z. angew. Chem.* **1888**, 508). Vgl. a. XXII, A) (S. 1360). — Der schwammige kristallinische Rückstand von der Verarbeitung amalgamierter Zinkplatten aus Elementen zeigte u. Mk. glänzende rhombische Kristalle mit 90 Zn, 6 Pb, 2.56 Fe, 1.44 Cu (ber. für $Zn_{240}Pb_5Fe_8Cu_4$ 89.99, 2.52, 6.02, 1.47). WARREN DE LA RUE (*Phil. Mag. J. Sci.* **27**, Nr. 181; *J. prakt. Chem.* **37**, (1846) 126).

F. *Mit Zinn.* — a) *Allein.* — *Lagermetalle* bei DICK (*Dingl.* **244**, (1882) 210).

b) *Ausserdem mit Antimon.* — Legierungen aus 75 % bzw. 60 % Pb, 15 bzw. 12 Sb, 6 bzw. 19 Sn, 3 bzw. 8 Cu, 1 Fe bei FRANCIS EYRE Co. (*D. R.-P.* 148929 (1902)).

c) *Ausserdem mit Zink.* — Eine Legierung aus 72.5 % Cu, 5.5 Sn, 20.0 Pb, 1.5 Fe, 0.5 Zn läßt sich schwer bearbeiten und zerbricht bei den geringsten Stößen. MORIN (*Compt. rend.* **78**, 811; *Ann. Chim. Phys.* [5] **3**, 141; *J. B.* **1874**, 1076). — Ueber japanisches Glockenmetall *Karakane* vgl. PUMPELLY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **42**, 43; *J. B.* **1866**, 843); über chinesische Münzen *Tschen* und *Patéc.* GENTH u. PÖPPLEIN (*J. Franklin Inst.* [3] **36**, 261; *J. B.* **1858**, 646).

d) *Ausserdem mit Zink, Mangan, Aluminium.* — Eine Legierung aus 58 % Cu, 38.5 % Zn, 1 % Sn, 1 % Al, 1 % Fe und 0.5 % Mn (*Parson's Manganbronze*) hat große Festigkeit und wird durch Seewasser nicht, durch säurehaltiges W. wenig angegriffen. ESCHER (*Metall.* **5**, (1908) 567). Vgl. a. Cu, Zn, Mn (S. 1292) und Cu, Sn, Mn (S. 1315).

Kupfer und Nickel.

Uebersicht:

Nickel und Kupfer, S. 1376. — XIX. *Blei, Nickel und Kupfer*, S. 1377. — XX. *Eisen, Nickel und Kupfer*, S. 1377.

I. Kupfernickel. A. *Allgemeines.* a) *Darstellung.* — 1. Durch Zusammenschmelzen der Bestandteile. Man arbeitet in einem Graphittiegel (bei 20 % und mehr Ni in einem Morganittiegel), der in einem zweiten größeren steht unter Ueberschichtung mit Kohlenpulver im Kryptolofen mit 20 bis 30 Amp. Die Legierungen mit 20 % und mehr Ni nehmen leicht C auf, der als Graphit auskristallisiert, Gewichtsverlust nicht über 0.2 %. Kurnakoff u. Żemcżużny (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 211; *Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 151). Die Schmelze steigt und spritzt durch Absorption von Gasen und oxydiert sich leicht. Am besten schmilzt man mit Na_2CO_3 und Borax. Behrens (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamb. u. Lpz.* **1894**, 126). In nickelhaltigen Schmelzen von Cu oxydiert sich wegen der im Vergleich zum Cu_2O niedrigen Dissoziationsspannung des NiO das Ni reichlich bei 2751° bis zu den Beträgen, die im Metallbad als Euteктika zwischen Cu und Ni zurückgehalten werden. W. Stahl (*Metall.* 4, (1907) 690). — 2. Durch Erhitzen von $CuCl_2$ und NiO mit CaC_2. Von Kügelgen (*Z. Elektrochem.* **7**, (1901) 564). — 3. Aus den Erzen. Man verschmilzt ein Gemenge von 1 Mol. NiS und 4 Mol. Cu_2S, das auch CuO enthalten kann, mit $NaNO_3$. Schweder (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 38, (1879) 105). Vgl. Donath (*Dingl.* **236**, (1880) 327). Geröstete Magnetkiese (mit je 3 % Ni und Cu) werden auf Rohstein mit 20 % Cu und 18 % bis 23 % Ni (neben 25 % bis 35 % Fe) verschmolzen, zu Konzentrationsstein mit 43.36 % Cu und 39.96 % Ni (0.3 % Fe) gebessemert, dieser geröstet und durch Holzkohle oder Gase reduziert. Kroupa (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **44**, (1896) 470). Man schmilzt eisenhaltige sulfidische Erze mit SiO_2 und $BaSO_4$, um Fe als Schlacke abzuscheiden. Martino (*Engl. P.* 19191 (1891)). Aus kupferhaltigen Nickelerzen wie Ni gewonnen. Die Reduktion erfolgt leichter und unter Schmelzen. Ein geringer Gehalt der Kupfererze an Ni sammelt sich in den obersten Schichten des Rosettenkupfers. — 4. Auf elektrolytischem Wege. Mit Cu fällt Ni elektrolytisch aus Lsgg., die H_3PO_4 und Na_2HPO_4 enthalten, bei Ueberschuß von Cu aus solchen mit 1 ccm H_2SO_4, D. 1.83, auf 0.25 g Ni. Ashbrook (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1287). Es werden die Metalle in einer Dicke, die dem gewünschten Legierungsverhältnis entspricht, nacheinander auf Fe niedergeschlagen und dann durch Erhitzen bis zur Dunkelrotglut legiert. Hille u. Müller (*D. R.-P.* 185780 (1906)).

b) *Konstitution.* — Die Legierungen bilden eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen, wie aus dem Schmelzdiagramm, der Mikrostruktur, der Härte- und Leitfähigkeitskurve (vgl. unter c)) hervorgeht. Kurnakoff u. Żemcżużny (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 211; **40**, (1908) 1067; *Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 151; **60**, (1908) 12); Guertler u. Tammann (*Z. anorg. Chem.* **52**, (1906) 25); V. E. Tafel (*Studie üb. die Konstitution der Zn-Cu-Ni-Legierungen sowie der binären Systeme Cu-Ni, Zn-Cu, Zn-Ni, Dissert., Freiberg i. S.*; *Metall.* **5**, (1908) 348); Guillet (*Étude industr. des alliages métall.*, 1908, 1097). Die Kurve der beginnenden Erstarrung ergibt bei 50 % Ni eine eutektische Legierung. Gautier (*Compt. rend.* **123**, (1895) 174; *Bull. soc. d'encourag.* [5] **1**, (1896) 1309). Auf die Verb. CuNi deutet der Verlauf der Kurve des spezifischen elektrischen Widerstandes und seines Temperaturkoeffizienten sowie der Thermo-EMKK. Feussner u. Lindeck (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 2, (1895) 504, 510). Das tiefe Minimum der elektrischen Leitfähigkeit ist charakteristisch für eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen. Guertler (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 404).

c) *Eigenschaften.* α) *Physikalische Eigenschaften.* — Vgl. a. unter B. — Das *Gefüge* zeigt grobe Kristallkörner mit höherem Gehalt an Ni als ihn die rötliche Zwischensubstanz aufweist; Hämmern und Walzen macht feinkörnig; Ausglühen wirkt wie bei Messing. Behrens. Die Mikrostruktur ergibt rechtwinklige Dendriten der Kupferform ohne Zwischensubstanz. Die Rotfärbung der Kristalliten wird mit Zunahme des Gehalts an Ni schwächer (allmählich von der Peripherie nach der Mitte fortschreitend) und geht bei 20 % bis 25 % Ni in Weiß über. Mischungen mit einem großen Gehalt an Ni (über 40 At.-%) erstarren zu einer einheitlichen aus polygonalen Körnern bestehenden M. Die peripherischen Teile sind reicher an Cu; der Konzentrationsunterschied zwischen ihnen und den mittleren Teilen ist um so größer je größer das Temperaturintervall der Erstarrung (s. weiter unten) ist und je schneller abgekühlt wird; er verschwindet völlig bei langsamer Abkühlung und darauffolgendem Glühen bei 800° bis 900°. Kurnakoff u. Żemcżużny. Die Legierungen mit weniger als 50 % Ni zeigen zwei

sehr scharf abgegrenzte Strukturelemente, nach andauerndem Glühen aber einheitliche Körner. GUILLET. Die kupferreichen Legierungen zeigen mkr. auf den Schliffflächen parallele Kristallnadeln, die mit abnehmendem Gehalt an Cu mehr und mehr großen Polygonen weichen. Das dem Polygon entsprechende Polyeder ist in der Mitte nickelreicher als am Umfang. Bei 60 At.-% Ni und mehr treten in den großen kleinere Polygone auf. Die Grenzen zwischen beiden verwischen sich bei längerer Erhitzung auf 700°. GUERTLER u. TAMMANN. Die sehr großen Kristalle zeigen nach dem Aetzen (elektrolytisch mit verd. HNO_3) häufig makroskopisch erkennbare Streifung, zuweilen Schlieren. V. E. TAFEL. Die Legierungen werden nach mehrmaligem Erhitzen und Abkühlen kristallinisch und dadurch brüchig. DRIVER (*Am. P.* 824103; *Electrochem. Ind.* 4, (1906) 281). Alle Legierungen sind, da sie aus derselben festen Lsg. bestehen, schon bei gewöhnlicher Temp. walzbar. GUILLET (*Rev. Mét.* 4, (1907) 627; *Compt. rend.* 144, (1907) 1008). — Das *Härte*-Diagramm besteht aus einer stetigen Kurve mit einem ausgesprochenen Maximum bei 50 At.-% Ni. Im einzelnen ist die Härte (bezogen auf 1 mm als Einheit der Strichbreiten beim Sklerometer):

Gewichts-% Ni	0	2.45	5.03	10.00	19.94	30.00	38.21	48.14	54.80	64.25	85.00	89.07	100.00
Atom-% Ni	0	2.65	5.40	10.67	21.26	31.70	40.12	50.15	56.90	66.07	86.00	90.35	100.0
Härte	52.0	56.6	58.6	63.3	62.9	76.6	89.1	100.7	101.9	93.6	84.0	72.4	72.5

Das Maximum der Härte liegt in demselben Konzentrationsbereich wie das der Thermokraft und das Minimum der elektrischen Leitfähigkeit. KURNAKOFF u. ŽEMCŽUŽNY. Die Härte (nach BRINELL) beträgt nach GUILLET (*Étude industr. des alliages mét.* 1908, 757):

	% Ni	5.09	9.30	14.34	19.40	26.05	29.85
Härte	gewalzt	63	61	73			
	bei 750° geglüht	53	53	57	60	65	88

Die Legierungen sind in allen Mischverhältnissen biegsam. GUILLET (*Compt. rend.* 144, (1907) 1273). Sehr dehnbar. Um 50 % fester als Kupfer. STYFFE (*Jern Kontorets Ann.*; *Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* 42, (1894) 354). Zusatz von Ni zum Cu erhöht den Elastizitätsmodul ungefähr nach dem Mischungsgesetz; Elastizität bei 35 % Ni 15.5, 40 % Ni 17.3 t/qmm. GUILLAUME (*Arch. phys. nat.* [4] 5, (1898) 259). Ein Minimum der elastischen Nachwirkung, das kleiner ist als die der Komponenten, liegt bei etwa 42 % Ni [aus dem Diagramm geschätzt, P.]. WARBURG, SCHMIDT u. HEUSE im TÄTIGKEITSBER. PHYS. TECHN. REICHSANST. (*Z. Instrumentenk.* 27, (1907) 111). Die Schweißbarkeit von Kupfernickel leidet nicht durch die Ggw. anderer Metalle. FLEITMANN (*D. R.-P.* 28924 (1884)). — Die *Farbe* ist bei 10 % Ni rötlich, bei 20 % bis 25 % Ni schmutziggrau, bei 30 % Ni weißlichgrau, BEHRENS; bei Cu : Ni = 10 : 1 T. kupferrot, 10 : 2 rötlichweiß, 10 : 3 fast weiß, 10 : 4 völlig weiß, auf dem Probierstein silberfarbig. FRICK (*Schw.* 48, (1826) 141). Die Kupferfarbe nimmt mit wachsendem Gehalt an Ni ständig ab und ist bei 30 % Ni kaum noch bemerkbar; ein Oxydhäutchen ist durch KCN zu entfernen. V. E. TAFEL. Die Schliffflächen der Könige mit 100 % bis 25 % Ni haben Nickelfarbe, auf denen mit 20 % und 10 % Ni wird die Kupferfarbe erkennbar. GUERTLER u. TAMMANN.

Zusatz von Cu zum Ni verringert die *Ausdehnung* durch die Wärme ungefähr nach dem Mischungsgesetz; mittlere Ausdehnung zwischen 0° und t° bei 35 % Ni $(14.666 + 0.00554\,t) \times 10^{-6}$, bei 40 % Ni $(14.479 + 0.00448\,t) \times 10^{-6}$. Beim Anlassen auf 100° werden einige Legierungen ein wenig kürzer (2 bis 3 μ auf 1 m). GUILLAUME. Ausdehnung der Längeneinheit (Δ_l) von Konstantan mit 60 % Cu zwischen —191° und + 16° $\Delta_l \times 10^6 = 2489$. HENNING im TÄTIGKEITSBER. PHYS. TECHN. REICHSANST. (*Z. Instrumentenk.* 27, (1907) 115). — *Spez. Wärme* zwischen 20° und 100° im Mittel bei 4 % Cu 0.1080, bei 8 % Cu 0.1141, bei 20 % Cu 0.1145, bei 40 % Cu 0.1003; um 3 % bis 7 % niedriger als die aus der Zus. berechnete. B. V. HILL (*Phys. Rev.* 24, 321; *Sc. Abstr.* [A] 10, (1907) 352). Die Erhöhung der Temp. der beginnenden *Erstarrung* — vgl. a. HEYCOCK u. NEVILLE (*Phil. Trans.* [A] 189, (1897) 69) — bei zunehmendem Gehalt an Ni ergibt eine stetige zur Konzentrationsachse

konkav gekrümmte Kurve; ihr Unterschied gegen das Ende der Erstarrung wächst allmählich mit der Annäherung an die Legierungen mit 40 bis 50 At.-% Ni; im einzelnen

Gewichts-% Cu	100	97.55	94.97	90.00	80.06	70.00	61.26	50.75
At.-% Cu	100	97.35	91.60	89.33	78.74	68.30	59.34	48.80
Erstarrungstemperatur Anfang	1084	1100	1115	1141	1193	1237	1269	1312°
Erstarrungstemperatur Ende		1083.6	1098	1121	1150	1171	1203	1238°

Gewichts-% Cu	45.10	40.20	32.37	22.40	10.93	5.21	0
At.-% Cu	43.10	39.90	30.50	21.02	9.05	4.87	0
Erstarrungstemperatur Anfang	1330	1342	1377	1408	1443	1463	1484°
Erstarrungstemperatur Ende	1270	1299	1348	1388	1437	1463°	

Die Endtemperaturen sind, vielleicht infolge von Unterkühlung und unzureichender Wechselwirkung zwischen Flüssigem und Festem etwas zu niedrig. KURNAKOFF u. ŽEMČUŽNY. Nach V. E. TAFEL:

% Cu	100	99.5	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Erstarrungstemperatur Anfang	1084	1086	1149	1194	1239	1285	1314	1349	1380	1411	1438	1451°
Erstarrungstemperatur Ende			1111	1129	1157	1190	1233	1282	1323	1373	1405°	

Nach GAUTIER setzt sich die Kurve des beginnenden Erstarrens aus zwei Zweigen zusammen, die sich in einem der bei 1340° schmelzenden eutektischen Legierung entsprechenden Punkte schneiden. Im einzelnen:

% Ni	0	0.5	2	20	33.33	50	55.55	66.66	100
t	1050	1045	1080	1250	1310	1340	1370	1400	1450°

Nach GUERTLER u. TAMMANN liegt Anfang und Ende der Erstarrung bei:

Atom-% Ni	0	7.4	19.9	30.0	40.0	47.7	56.6	64.4	84.5	92.3	100
Gewichts-% Ni	0	6.9	18.7	28.4	38.1	45.6	54.6	62.5	83.45	91.59	100
Erstarrungstemperatur Anfang	1083	1127	1188	1229	1266	1291	1320	1346	1412	1432	1451°
Erstarrungstemperatur Ende	1069	1085	1129	1155	1188	1221	1248	1283	1365	1390	1424°

Die *magnetischen Eigenschaften* des Ni werden durch Zusatz von Cu schwächer, B. WARREN (*Chem. N.* 55, (1887) 37), HOPKINSON (*Proc. Roy. Soc.* 44, (1888) 317); verschwinden durch wenig Kupfer, ERDMANN (*Schw.* 48, (1826) 138); bei 33.78 % Kupfer, WARREN. Kupfernickel ist nicht magnetisierbar. REICHARDT (*Ann. Phys.* [4] 6, (1901) 855). Die Legierung mit 40 % Ni wirkt bei Zimmertemperatur ganz schwach auf die Kompaßnadel, die nickelärmeren Legierungen wirken nicht. Die aus den Schmelzen sich abscheidenden nichtmagnetisierbaren β-Mischkristalle wandeln sich bei der Abkühlung in magnetisierbare α-Mischkristalle um. Der Umwandlungsprodukt des Ni bei 320° wird durch Cu erniedrigt; er kommt durch 89.1 % Ni auf 295°, 78.6 % auf 205°, 68.2 % auf 115°, 57.9 % auf 30° (?). GUERTLER u. TAMMANN. Die Temp., bei der die Magnetisierbarkeit des Ni verloren geht, wird bei einem Mischkristall mit 12 % Cu um 25° erniedrigt. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* 65, (1908) 81). Die Herabsetzung des Umwandlungspunktes ist dem Gehalte der Legierung an Cu nahezu proportional, bei 40 % Cu etwa 4.48. HILL. — Der spezifische *elektrische Widerstand* steigt bis 30 % Ni fast proportional mit der Menge des Ni, nimmt bis 46 % Ni weiter zu, bleibt bis 62 % annähernd gleich und fällt dann anscheinend proportional mit der Menge des Ni; der positive Temperaturkoeffizient sinkt langsam, erreicht bei 46 % Ni den niedrigsten negativen Wert und steigt dann wieder; auch die Thermo-EMK. hat ein Maximum bei 46 % Ni. Im einzelnen:

% Ni	10.04	16.01	20.04	24.07	29.94	41.25
Spez. Widerstand in Mikrohm/cm/qcm	15	21.5	26.5	31	38.5	50
Temperaturkoeffizient	0.0005	0.0003	0.00025	0.0002	0.00013	—0.00004
Thermo-EMK. gegen Cu für 1° Temperaturunterschied in Mikrovolt	21.8	26.3	29.1	29.1	33.5	37.9

% Ni	46.18	49.36	56.37	62.02	89.46	93.66	100
Spez. Widerstand in Mikrohm/cm/qcm	52	51.5	52	51.3	20.0	18	
Temperaturkoeffizient	−0.00005	0.00004	0.00001	0.0002	0.00285	0.00284	
Thermo-EMK. gegen Cu für 1° Temperaturunterschied in Mikrovolt	39.3	35.8	35.0	31.3	26.9	23.5	19.5

FEUSSNER u. LINDECK. Vgl. FEUSSNER (*Verh. internat. Elektriker-Kongr., Frankfurt a. M.* **1891**, II, 94). LIEBENOW (*Z. Elektrochem.* **4**, (1807) 219) berechnet:

% Ni	10.04	16.01	20.04	24.07	29.94	41.25
Spez. Widerstand	17	25.1	29.9	33.2	39.4	48
Temperaturkoeffizient	0.00042	0.00026	0.00021	0.00016	0.00010	0.00002

% Ni	46.18	49.36	56.37	62.02
Spez. Widerstand	50.8	51.5	52	51.9
Temperaturkoeffizient	0.0000	—0.00001	—0.00003	—0.00002

Die elektrische Leitfähigkeit nach KURNAKOFF u. ŽEMCŽUŽNY ein Minimum bei etwa 50 % Ni. Sie berechnen folgende Leitfähigkeiten ($\alpha \times 10^4$) bei 0°:

% Ni	0	10.04	16.01	20.04	24.07	29.94	41.25	46.18	49.36	50.84	56.37	62.02	89.46	93.66	100
	65.3	6.8	4.6	3.8	3.2	2.6	2.0	1.91	1.93	1.93	1.90	1.94	5.3	6.0	8.1

Kurve der elektrischen Leitfähigkeit nach Vol.-% Ni in elektromagnetischen Einheiten bei GUERTLER. Vgl. a. HILL. Ueber das elektrische Verhalten bestimmter Legierungen siehe unter B).

β) Chemisches Verhalten. — Bleibt an der Luft glänzend, GUILLAUME; läuft leichter an als Neusilber. GEITNER. Die Legierungen mit mehr als 10 % Ni nehmen beim Schmelzen viel O auf. KÜNZEL (*Bronzelegierungen* **1875**, 41). Kann ohne merkliches Anlaufen bis über 300° erhitzt werden. FEUSSNER u. LINDECK. Wasserdampf greift wenig an. GUILLAUME. — L. in wss. Cl, wenn die fein zerkleinerte Legierung heiß unter Rühren eingeführt wird. SPERRY (*Am. P.* 877245 u. 877246 (1906); *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 260). Wird durch ammoniakalische Lsg. von H_2O_2 weniger als Cu (Gewichtsverlust in 5 Min. 0.1 %), durch reine Lsg. von NH_4NO_3 weniger als durch solche, die H_2O_2 oder NH_3 enthält (Gewichsverlust 1 %), angegriffen. HODGKINSON u. COOTE (*Chem. N.* **92**, (1905) 38). — Eine Legierung aus 60 % bis 70 % Cu und 40 % bis 30 % Ni widersteht gut dem anodischen Angriff bei der Elektrolyse von Alkalilösungen. NYA ACKUMULATOR AKTIEBOLAGET JUNGNER (*D. R.-P.* 191305 (1906)). — Seewasser greift Legierungen mit 20 % und 42 % Ni ziemlich wenig an, noch weniger, wenn sie in Berührung mit anderen Metallen, besonders Fe, sind, DIEGEL (*Verh. Ver. Gewerbfl.* **1903**, H. 3; *St. u. Eisen* **24**, (1904) 567; vgl. a. *Verh. Ver. Gewerbfl.* **1899**, 313).

B. *Bestimmte Legierungen.* — In alten Schlacken wurden Körner von *Suhler Weisskupfer* mit 88 % Cu, 8.75 Ni, 1.75 Fe, SiO_2 und Al_2O_3, 0.75 S und Sb gefunden. BRANDES (*Schw.* **39**, (1823) 17). — Eine Legierung mit 81 % Cu hat einen molekularen Umwandlungspunkt bei 300°; bis dahin nimmt ihr elektrischer Widerstand zu (von 0.485 bei 0° auf 0.500 O.), zwischen 300° und 700° ab (bis 0.473). Der Widerstand eines 1 mm dicken Drahtes mit 80 % Cu beträgt $0.420 + 0.000110 \times t$ Ohm. LE CHATELIER (*Compt. rend.* **111**, (1890) 455). — *Benedickt-Nickel* mit 79.73 % Cu (0.36 % Fe, 0.04 % Mn) ist nicht so weiß wie Neusilber, läßt sich aber heiß walzen. SPERRY (*Brass World*; *Metall.* **3**, (1906) 608). — Eine baktrische Münze hatte 77.585 % Cu, 20.038 Ni, 0.544 Co, 1.048 Fe, Spuren anderer Metalle. FLIGHT (*Pogg.* **139**, (1870) 507; *J. Chem. Soc.* **41**, (1882) 134). — Die *Nickelmünzen* Deutschlands, Belgiens und der Vereinigten Staaten von Amerika enthalten 75 % Cu; nach ATANASOV (*Chem. Ztg.* **14**, (1890) 698) auch die Bulgariens. — *Patentnickel* mit 74.71 % Cu und 24.14 % Ni hat den spez. Widerstand 32.8 Mikrohm/cm, Temperaturkoeffizient 0.00021, Thermo-EMK gegen Cu für 1° Temperaturunterschied 29.1 Mikrovolt. Der Widerstand nimmt bei 150° um 0.14 % bis 0.47 % ab, ändert sich aber nach längerer Erhitzung auf 150° beim Erwärmen auf 100° nicht mehr. FEUSSNER u. LINDECK.

Konstantan mit 60 % Ni. — Torsionsmodul bei GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 25, (1908) 825). Elastizitätsmodul 16555 kg/qmm. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) 817).

Ueber den Temperaturkoeffizienten des Emissionsvermögens vgl. H. Rubens (*Verh. d. physik. Ges.* **10**, (1908) 711). — Ausdehnung der Längeneinheit s. S. 1363. — $D.^{18}$ 8.92. Wärmeleitvermögen bei 18° 0.226, bei 100° 0.268, Temperaturkoeffizient + 2.36 ‰; Temperaturleitvermögen bei 18° 0.0619, bei 100° 0.0708, Temperaturkoeffizient + 1.8 ‰; Wärmekapazität bei 18° 0.409, bei 100° 0.426, Temperaturkoeffizient + 0.5 ‰; elektrisches Leitvermögen bei 18° und 100° 2.04. W. Jaeger u. Diesselhorst (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **3**, (1900) 425). Vgl. a. Lederer (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **117**, (1908) 311). — Der elektrische Widerstand bei 400° verhält sich zu dem bei —189° wie 1 : 1.052; er wird durch Anlassen und Härten in ungleicher Weise für die verschiedenen Temperaturen geändert. Widerstand bei verschiedenen Temperaturen in absoluten elektromagnetischen Einheiten:

t	400 bis 275	250	225	200	175	150	125	100	75	50°
w	44810	44800	44790	44778	44757	44725	44672	44621	44518	44405

t	25	0	—25	—50	—75	—100	—125	—150	—175	—189°
w	44277	44133	43974	43808	43632	43423	43205	42975	42732	42604

Niccolai (*Atti dei Linc.* **16**, (1907) 185). — Die Abhängigkeit des Thomson-Effekts von der Temp. ist durch eine Linie zweiter Ordnung gegeben. Lecher (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **114**, (1905) 1599; *Ann. Phys.* [4] **19**, (1906) 853). Peltier-Effekt gegen Fe bei 20° 3.4×10^{-3} g cal. per Coulomb ± 4 %. Lecher (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **115**, (1906) 1505). Der Peltier-Effekt von Konstantan gegen Pb, Sn, Cd, Hg zeigt beim Schmp. der letzteren Metalle keine Unstetigkeit. Czermak (*Ber. Wien. Akad.* [IIa] **116**, (1907) 657). Thermokraft gegen Cu bei 18° + 39.2, bei 100° + 45.3 Mikrovolt, W. Jaeger u. Diesselhorst; gegen Bronze für 1° + 0.35 bis 0.52 Mikrovolt. Warren u. Murphy (*Electrician* **60**, 602; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 224). Ein Thermoelement aus Konstantan und einer Legierung mit 100 T. Sb und 57 T. Zn hat bei 480° 0.13 Volt. Heil (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 91). Vgl. a. Hoskins (*D. R.-P.* 168412 (1904)), Thwing (*Am. P.* 704595 (1901)).

Monel-Metall mit 28 % Cu. — Wird direkt aus Kupfernickelstein dargestellt. Aehnelt in den Eigenschaften dem Ni, ist härter als Stahl und von größerer Zugfestigkeit als Nickelstahl. (*Eng. Min. J.* **86**, (1908) 1256.) Vgl. Campbell (*Metall.* **4**, (1907) 808).

C. *Anwendung.* — Für Münzen, elektrische Widerstände, Kugelmäntel, Feuerbuxen der Lokomotiven, Thermoelemente.

II. Kupfer, Nickel und Stickstoff. *Nickelnitrat-Cuprioxyd.* $Ni(NO_3)_2,3CuO,3H_2O$. — Ist als Hexolsalz $Cu_2(OH)_4Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot OH}{\cdot OH}Ni(NO_3)_2$ aufzufassen. A. Werner (*Ber.* **40**, (1907) 4445). — Man läßt $4CuO,H_2O$ lange mit $Ni(NO_3)_2$-Lsg. von mittlerer Konzentration kochen. Entsteht bei gewöhnlicher Temp. sehr langsam, auch bei 70° oder 80° noch schwierig. — Grüne hexagonale Tafeln, die sich auch zu sechsstrahligen Sternen vereinigen. Isomorph mit dem Zinksalz (S. 1285). Mailhe (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 391; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 172). Isomorph mit Gerhardtit (S. 798) und mit den entsprechenden Doppelsalzen des Cu mit Mn, Zn, Cd und Kobalt. A. Werner.

	Berechnet.	Mailhe. Gefunden.		
NiO	15.8	15.5	15.6	16
N_2O_5	22.7	21.4	21.4	21.3
CuO	50	49.6	49.4	49.6

Im Bull. soc. chim. berechnet Mailhe 15.7 NiO, 22.6 N_2O_5, 49.6 CuO und findet 15.5 NiO, 21.4 N_2O_5, 49.2 CuO.

III. Kupfer, Nickel und Schwefel. A. *Nickelsulfat-Cuprioxyde.* a) $NiSO_4,20CuO,xH_2O$. — Aus $Cu(OH)_2$ und k. wss. $NiSO_4$ wie $7ZnSO_4,24CuO$ (S. 1286). — Lebhaft blaue Flocken. (Gef. auf 4 Mol. CuO 0.20 Mol. $NiSO_4$, ber. 0.20.) Recoura (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1415).

b) $5NiSO_4,16CuO,xH_2O$. — Aus $Cu(OH)_2$ und sd. wss. $NiSO_4$ wie $ZnSO_4,3CuO$ (S. 1286). — Blaßblaugrüne Flocken. (Gef. auf 4 Mol. CuO 1.247 Mol. $NiSO_4$, ber. 1.25.) Recoura.

c) $NiSO_4,2CuO,6H_2O$. — $4CuO,H_2O$ (noch feuchtes) gibt mit $NiSO_4$-Lsg., die etwas weniger als 1/4 Mol. in 1 l W. enthält, bei 80° nach langer Zeit ein grünes Pulver aus länglichen viereckigen Prismen. Sie entstehen auch bei 1/10 Mol. $NiSO_4$ noch nach 3 bis 4 Stdn. — Das Kristallwasser geht bei 200° bis 250° fort. MAILHE.

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.	
NiO	17.8	18.6	18.5
SO_3	19	18.8	19.3
CuO	37.5	36.8	37

d) $2NiSO_4,3CuO$. α) *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Ist als $Cu_2(OH)_4Cu{:}^{OH}_{OH}Ni(SO_4)_2Ni,7H_2O$ aufzufassen. A. WERNER. — Wie β), aber beim Kochen. — Grüne rhombische schwach doppelbrechende Tafeln. MAILHE (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 172).

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.
NiO	20.6	21.0
SO_3	22.0	21.5
CuO	32.6	32.5

β) *Mit* 12 *Mol.* H_2O. — 1. Aus $4CuO,H_2O$ und Lsgg. mit 1 bis 0.5 Mol. $NiSO_4$ in 1 l, in der Kälte bei wiederholtem Umrühren nach mehreren Tagen, bei 30° bis 40° nach einigen Minuten. — 2. Aus $Cu(OH)_2$ und $NiSO_4$-Lsg. in der Kälte. — Grüne dicke hexagonale Blättchen. MAILHE.

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden. nach (1)			(2)
NiO	19.6	19.5	19		21.0
SO_3	20.9	20.7	20.6	21	21.3
CuO	31.2	31	31		30.0

B. *Nickelcuprisulfate.* a) *Allgemeines.* — $NiSO_4$ bildet mit $CuSO_4$ dieselbe Zwischenreihe von monoklinen *Mischkristallen* wie $MgSO_4$ und $ZnSO_4$. RETGERS (*Z. physik. Chem.* **15**, (1894) 576). — Bei geringem Gehalt an $CuSO_4,5H_2O$ haben die Kristalle die Gestalt des $FeSO_4,7H_2O$ und enthalten 7 Mol. H_2O auf 1 Mol. SO_3; bei größerem kristallisieren sie wie $CuSO_4,5H_2O$ und enthalten auf 1 Mol. SO_3 5 Mol. H_2O. MITSCHERLICH. — Kristalle von der Form des $CuSO_4,5H_2O$ haben auf 1 Mol. NiO wenigstens 23 Mol. CuO. Beim Uebergang aus der Form des $CuSO_4,5H_2O$ in die des $FeSO_4,7H_2O$ zeigt der Gehalt des gemischten Vitriols an NiO einen Sprung von 1.2 % auf 18.3 %. WELTZIEN (*Ann.* **91**, 293; *J. B.* **1854**, 15, 16). — Von BREWSTER u. FYFE (*Schw.* **33**, (1821) 345) untersuchte Kristalle enthielten 39.5 % NiO, 5.3 CuO, 25.5 SO_3, 29.7 H_2O (? JÖRGENSEN). — BROOKE (*Ann. Phil.* **23**, (1823) 117) erhielt kleine monokline Kristalle von tafelförmigem Habitus. Die Lsg. dieser Kristalle in W. lieferte beim Abdampfen und Abkühlen zuerst Kristalle von $CuSO_4,5H_2O$, dann wieder solche von diesem Mischsalze nebst Kristallen von rhombischem $NiSO_4,7H_2O$. — Aus übersättigten Lsgg. erhält man durch Impfung mit verschiedenen Kristallformen am leichtesten monokline Heptahydrate. So entstehen bei 9 oder 10 T. $NiSO_4,7H_2O$ auf 1 T. $CuSO_4,5H_2O$ bei 7° bis 8° durch eine Spur $FeSO_4,7H_2O$ durchscheinende kurze rhombische Prismen, die nach dem Waschen mit A. und Ae. und nach schnellem Trocknen klar bleiben. Sie enthielten in 0.4789 g 0.0168 g Cu und 0.1077 g NiO, entsprechend 0.0754 g $CuSO_4,7H_2O$ und 0.4033 g $NiSO_4,7H_2O$. Das Heptahydrat zerstört sehr langsam das monokline Hexahydrat, das indessen von selbst in konzentrierten Lsgg., die etwas Nd. enthalten, entsteht. Das quadratische Hexahydrat entsteht sehr leicht und zerstört langsam das monokline Heptahydrat, wird aber seinerseits durch das rhombische Heptahydrat zerstört. Mehrmals bildete sich das quadratische Hexahydrat aus monoklinem. Hat man 10 T. $NiSO_4,7H_2O$ auf 2 T. $CuSO_4,5H_2O$, so bleiben die Erscheinungen im allgemeinen wie vor, nur bei 8° bis 10° zerstört das monokline Heptahydrat das quadratische Hexahydrat. In Gemischen von 3 T. $NiSO_4,7H_2O$ und 1 T. $CuSO_4,5H_2O$ nimmt die Beständigkeit in folgender Reihenfolge zu: monoklines Hexahydrat, quadratisches Hexahydrat, triklines Pentahydrat, monoklines Heptahydrat, rhombisches Heptahydrat. Neben dem triklinen Pentahydrat kann das monokline Hexahydrat Monate lang bestehen. Auf die Koexistenz des ersteren hat die Konzentration einen großen Einfluß. Dasselbe gilt von einem Gemisch aus 2 T. $NiSO_4,7H_2O$ und 1 T. $CuSO_4,5H_2O$, bei dem der Grad der Beständigkeit der verschiedenen Typen auch von der Temp. sehr abhängig ist. So kann das unbeständigste monokline Hexahydrat neben dem viel beständigeren triklinen Pentahydrat entstehen und bleiben, wenn man einen Punkt der Gefäßwand nahe der Fl. gelinde erhitzt. Letzteres ist auch sehr beständig neben dem etwas

weniger stabilen quadratischen Hexahydrat und den beständigeren rhombischen und monoklinen Heptahydraten. In Lsgg. mit 4.3 T. $NiSO_4,7H_2O$ und 6 T. $CuSO_4,5H_2O$ wächst die Beständigkeit vom rhombischen Heptahydrat zum quadratischen Hexahydrat, monoklinen Heptahydrat und triklinen Pentahydrat. Die Reihenfolge bleibt bei 0.7 T. $NiSO_4,7H_2O$ auf 3.9 T. $CuSO_4,5H_2O$, nur fällt das erste Glied fort; sie ist dieselbe wie beim Cuprisulfat, aber das quadratische Hexahydrat ist beständiger. Lecoq de Boisbaudran (*Ann. Chim. Phys.* [4] 18, (1869) 288). — Nach Fock (*Z. Kryst.* 28, (1897) 385) ist:

Temp.	Kristallform.	Mol.-% Cuprisalz in Lsg.	Mol.-% Cuprisalz in den Kristallen.	Mol.-% Nickelsalz in Lsg.	Mol.-% Nickelsalz in den Kristallen.
35	rhombisch	1.57	0.35	98.43	99.65
35	"	7.69	2.12	92.31	97.88
35	tetragonal	11.66	4.77	88.34	95.23
35	"	16.92	6.52	83.08	93.48
35	"	25.63	13.88	74.37	86.12
35	{ " / triklin	27.90	18.77 / 94.91	72.10	81.23 / 5.09
67	monoklin	2.65	0.93	97.35	99.07
67	"	8.31	2.86	91.69	97.14
67	"	13.55	3.92	86.45	96.08
67	"	16.39	6.66	83.61	93.34
67	{ " / triklin	24.46	22.32	75.54	77.68

b) $2NiSO_4,CuSO_4$. α) *Mit* 2 *Mol.* H_2O. — Man verfährt wie bei $2FeSO_4,CuSO_4,3H_2O$ (S. 1341). — Blaß gelblichgrüner homogener Nd. (Gef. 17.13% Ni, 16.90 Cu, 54.87 SO_4; Ni : Cu : SO_4 : H_2O = 29 : 27 : 57 : 60). Scott (*J. Chem. Soc.* 71, (1897) 566).

β) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Aehnlich wie c) zu erhalten. Étard (*Compt. rend.* 87, (1878) 602).

γ) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Man läßt die Lsgg. von $CuSO_4$ und $NiSO_4$ in W. langsam bei nicht zu hoher Temp. kristallisieren. — Monokline Prismen, häufig mit gewellten Flächen. a : b : c = 1.1716 : 1 : 1.5480; β = 105°12′: Kombination von m {110} und c {001}, untergeordnet ϱ {10$\bar{1}$}, q {011}, ξ {12$\bar{1}$}. (110) : ($\bar{1}$10) = *82°59′; (110) : (001) = *80°0′; (011) : (001) = *56°9′; ($\bar{1}$01) : (001) = 62°27′; (10$\bar{1}$) : (110) = 60°43′; (011) : (110) = 44°2′; (011) : ($\bar{1}$10) = 58°18′; ($\bar{1}$21) : (001) = 78°35′; ($\bar{1}$21) : (011) = 30°48′. — Ist in der Mutterlauge auch bei Ggw. von $NiSO_4,7H_2O$ oder $CuSO_4,5H_2O$ beständig. (Gef. 33.5% $NiSO_4$, 22.0 $CuSO_4$, 44.3 H_2O.) Dufet (*Bull. soc. franç. minér.* 11, (1888) 217). Vgl. dazu Lecoq de Boisbaudran (*Bull. soc. franç. minér.* 12, (1889) 55).

δ) *Mit* 21 *Mol.* H_2O. — Darst. analog dem Kobaltsalze, dessen Form es hat. (Gef. 18.20% NiO, 9.00 CuO, 28.34 SO_3). Von Hauer.

c) $2(NiSO_4,CuSO_4),H_2SO_4$. — Erhitzen der Lsgg. der Bestandteile in möglichst wenig W. mit großem Ueberschuß an konz. H_2SO_4 auf 200°. Rosenfarben. Étard.

d) *Mischkristalle von* $(NH_4)_2SO_4$, $NiSO_4$ *und* $CuSO_4$. — $2(NH_4)_2SO_4,NiSO_4,4CuSO_4,12H_2O$ existiert als Tripelsalz nicht. Barchet (*N. Jahrb. Miner. Beilage* 18, (1904) 398). Vgl. a. Fock (*Z. Kryst.* 28, (1897) 394). — Für $2(NH_4)_2SO_4,NiSO_4,CuSO_4,12H_2O$ gef. 13.09% $(NH_4)_2O$, 9.45 NiO, 9.98 CuO, 40.32 SO_3, 27.18 H_2O (ber. 13.09, 9.44, 10.01, 40.28, 27.18). Vohl (*Ann.* 94, 57; *C.-B.* 1855, 308).

IV. Kupfer, Nickel und Selen. a) *Nickelcupriselenat.* $NiSeO_4,CuSeO_4,14H_2O$. — Aus der Lsg. gleicher Teile der einfachen Salze erhält man gewöhnlich zuerst monokline Kristalle von dieser Zus. Gef. 12.78% CuO, 10.6 NiO, 37.75 SeO_3 (ber. 12.04; 11.20; 38.45). — Dann folgen mehrere tetragonale Anschüsse, in die beträchtliche Mengen von $CuSeO_4$ eingehen. Wohlwill.

b) *Nickelcuprisulfatselenat.* — Aus einer Lsg. von überschüssigem $NiSO_4$ und $CuSeO_4$ kristallisieren zuerst rhombische Formen und nach mehreren Anschüssen dieser Art nickelgrüne Mischungen in der einfachsten Form des $FeSO_4,7H_2O$. Sie verwittern noch leichter als die rhombischen Kristalle. Wohlwill.

V. Kupfer, Nickel und Halogene. a) *Nickelchlorid-Cuprioxyd.* $NiCl_2$, $3CuO,4H_2O$. — Ist als Hexolsalz $Cu_2(OH)_4Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot OH}{\cdot OH}NiCl_2,H_2O$ aufzufassen. A. Werner. — Das braune $4CuO,H_2O$ gibt mit $NiCl_2$-Lsg. in der Kälte allmählich ein hellgrünes, aus mkr. hexagonalen Blättchen gebildetes Pulver, beim Kochen sehr schnell ein amorphes. Letzteres liefert auch $Cu(OH)_2$ in der Kälte. — W. zers. nicht. Mailhe (*Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 377).

	Berechnet.	Mailhe. Gefunden.	
Ni	13.4	13.7	13.6
Cl	16.1	16.3	16.25
CuO	53.9	54	54

b) *Nickelbromid-Cuprioxyd.* $NiBr_2,3CuO,4H_2O$. — Konstitution wie bei a). Werner. — Grüne hexagonale Blättchen, oft zu sechsstrahligen Sternen vereinigt. Isomorph mit dem Zinksalz (S. 1289). Mailhe.

	Berechnet.	Mailhe. Gefunden.	
Ni	11.2	11.8	11.5
Br	30.3	29.8	29.7
CuO	45.2	46	45.8

VI. Kupfer, Nickel und Phosphor. — Die phosphorhaltigen Legierungen sind besonders weich und schmiedbar. Garnier (*Compt. rend.* 91, (1880) 331).

VII. Kupfer, Nickel und Kohlenstoff. *Cyanide.* a) *Nickelcuprocyanid.* — $3KCN,CuCN$ fällt aus Nickelsalzen käsige Flocken, die nach Gmelin (*Handb. org. Chem.* 4. Aufl. 1, (1848) 408) grünweiß, nach Rammelsberg (*Pogg.* 42, (1837) 124) blaugrün sind.

b) *Nickelcupricyanid.* — $2KCN,Ni(CN)_2$ gibt mit Cuprisalzen einen dicken apfelgrünen, Gmelin, gelben gallertartigen Nd., der sich in NH_3 farblos löst. F. u. E. Rodgers (*Phil. Mag. J.* 4, (1833) 96).

VIII. Kalium, Nickel und Kupfer. a) *Mischkristalle von K_2SO_4,$NiSO_4$ und $CuSO_4$.* — $2K_2SO_4,NiSO_4,CuSO_4,12H_2O$ hat 21.44 % K_2O, 8.54 NiO, 9.08 CuO, 36.44 SO_3, 24.56 H_2O (ber. 21.40, 8.54, 9.05, 36.43, 24.58). Vohl.

b) *Kaliumnickelcuprocyanid.* $3KCN,Ni(CN)_2,CuCN,xH_2O$. — Man versetzt 60 g einer 50 % ig. Lsg. von 3KCN,CuCn mit der Lsg. von 10 g $NiNO_3,6H_2O$ in 10 g W., erhitzt, filtriert und läßt erkalten. — Sechsseitige Tafeln, aus denen sich durch W. unter Erhaltung der Form etwas löst. P. Straus (*Z. anorg. Chem.* 9, (1895) 16).

Wasserfrei.		Straus.
K	29.65	29.92
Ni	14.85	14.82
Cu	15.97	15.76
CN	39.53	39.72
$3KCN,Ni(CN)_2,CuCN$	100.00	100.22

IX. Cäsium, Nickel und Kupfer. *Cäsiumnickelcuprorhodanid.* 2CsSCN, $Ni(SCN)_2$,2CuSCN,$2H_2O$. — Man kocht 15 g CuSCN und 75 g CsSCN in einer Lsg. von 17 g $Ni(SCN)_2$ bis auf ein kleines Vol., filtriert heiß und kühlt ab. Vom CuSCN löst sich wenig. — Grünlichblaue sehr kleine Kristalle. Luftbeständig. Wl. in Wasser. R. T. Roberts u. H. L. Wells (*Am. Chem. J.* 28, (1902) 277).

		Roberts u. Wells.	
Cs	31.82		
Ni	7.02	6.78	6.77
CuSCN	29.09	29.00	29.21
Lösliches SCN	27.76	27.97	27.99
H_2O	4.31		
$2CsSCN,Ni(SCN)_2,2CuSCN,2H_2O$	100.00		

X. Magnesium, Nickel und Kupfer. — Die Legierungen haben die allgemeinen Eigenschaften der Mg-Legierungen. Parkinson (*J. Chem. Soc.* [2] 5, 117; *J. B.* 1867, 196).

XI. Aluminium, Nickel und Kupfer. — *Herkulesmetall* ist Kupfernickel mit wenig Aluminium. E. H. u. A. H. COWLES u. MABERY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] 30, (1885) 311). Vgl. J. W. RICHARDS (*Aluminium*, 3. *Aufl.*, *Philadelphia* **1896**, 511). — *Nickelaluminium* des Handels besteht aus diesen Legierungen. Die zum Walzen bestimmten enthalten 2 % bis 5 % Ni + Cu, die meisten Cu im Ueberschuß. J. W. RICHARDS (*Eng. Min. J.* **76**, (1903) 508). — Eine Legierung von D. 2.86 hat die Zugfestigkeit 13.8 kg/qmm und guten Klang. HÄNTZSCHEL (*Sitzungsber. Ver. Gewerbfl.* **1901**, 5). Die Legierung von Al mit 1.29 % Ni und 1.08 % Cu hat die Elastizitätsgrenze 25.9 kg/qmm und bei 15° 3.41 $\times 10^{-6}$ O. spezifischen Widerstand. E. WILSON (*J. Inst. El. Eng.* **31**, 321; *Sc. Abstr.* **5**, (1902) 489). Die Legierungen [Zus. nicht im Referat, P.] haben ziemlich hohe Zugfestigkeit, die an der Luft stark abnimmt. E. WILSON (*Electrician* **61**, 837; *Sc. Abstr.* [B] **11**, (1908) 512). Ueber mechanische Eigenschaften von Aluminiumbronze mit 0.12 % bis 0.88 % Ni vgl. GUILLET (*Rev. Mét.* 2, (1905) 587).

XII. Mangan, Nickel und Kupfer. A. *Manganin.* — Gewöhnlich mit 84 % Cu, 12 % Mn, 4 % Ni oder nach FEUSSNER u. LINDECK (*Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* 2, (1895) 513) mit 86 % Cu, 12 % Mn, 2 % Ni. FAIRLIE (*Engng. Rev.* **15**, (1906) 390; *Rev. Mét.* 4, (1907) *Extraits* 637) gibt 82.12 % Cu, 15.02 Mn, 2.29 Ni neben 0.57 Fe an. — Ist gezogen oder gewalzt feinkörnig, beinahe homogen, auch bei anhaltender Rotglut; bei der Darst. kann sich etwas CuO einlagern, das in Schliffen auf den Fugen der Kristalle mit schwärzlicher Farbe erscheint. H. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig* **1894**, 126). — D.[18] 8.44. Wärmeleitvermögen bei 18° 0.217, bei 100° 0.264, Temperaturkoeffizient +2.7 ‰; Temperaturleitvermögen bei 18° 0.0633, bei 100° 0.0746, Temperaturkoeffizient +2.3 ‰; Wärmekapazität bei 18° 0.407 (in Watt-Sekunden), bei 100° 0.420, Temperaturkoeffizient +0.4 ‰. W. JAEGER u. DIESSELHORST. Wärmeleitfähigkeit bei 18° 0.052, 0° 0.050, —80° 0.040, —160° 0.035. LEES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1907/8) 145).

Hat — ebenso eine Legierung aus 75 % Cu, 20 Ni, 5 Mn, DRIVER (*Am. P.* 824103 (1906)) — hohen, von der Temperatur wenig beeinflußten *elektrischen Widerstand.* Der Zusatz von Ni zu der Legierung von Cu und Mn (vgl. im übrigen dessen elektrische Eigenschaften S. 1214) bezweckt, die Thermo-EMK. gegen Cu aufzuheben und den Wendepunkt für die Aenderung des elektrischen Widerstandes mit der Temp. zu erniedrigen. Ein Manganinwiderstand von 1 O. bei 18° wird 1.000050 O. bei 27.5°, wieder 1 O. bei 38° und sinkt auf 0.999900 O. bei 46°. FEUSSNER u. LINDECK. Der spezifische Widerstand ist 41 bis 45 Mikrohm/cm/qcm; der Temperaturkoeffizient wird bei 16° negativ. HEUSLER (*Dingl.* 285, (1892) 113). Der Widerstand ändert sich in 6 Jahren nicht. W. JAEGER (*Ber. Berl. Akad.* 25, (1903) 544). Er wird zuerst in abnehmendem Maße mit wachsender Temperatur größer, bleibt dann ungeändert und nimmt schließlich ab. FEUSSNER u. LINDECK (*Chem. Ztg.* **13**, (1889) 1288). Der spezifische Widerstand einer Legierung mit 24 % Mn und 3 % Ni ist 47.7 Mikrohm/cm, der Temperaturkoeffizient —0.00003. FEUSSNER u. LINDECK (*Z. Instrumentenk.* **9**, (1889) 233). Ein Draht von 1 cm Länge und 1 qmm Querschnitt aus einer Legierung mit 12 % Mn und 3.4 % Ni zeigt bei 15° 0.429 Ohm, $\alpha_{15^0 \text{ bis } 97^0}$ ist —0.000024. AHLER, HAAS u. AUGUSTIN (*Elektrot. Z.* 12, (1891) 250). Ueber den Widerstand von Manganin vgl. a. LEDERER (*Ber. Wien. Akad.* [II a] **117**, (1908) 311). Das elektrische Leitvermögen ist bei 18° und 100° 2.38. W. JAEGER u. DIESSELHORST. Der Widerstand ist (in absoluten elektromagnetischen Einheiten) bei —189° 37937, —100° 38427, 0° 38787, 100° 38847, 125° (wie bei 25°) 38832, 400° 38258. NICCOLAI (*Atti dei Linc.* **16**, (1907) 185). Der Widerstand nimmt mit wachsendem Feuchtigkeitsgehalte der Luft zu, ROSA u. BABCOCK (*Electrician* **59**, (1907) 339; **60**, (1907) 162); F. E. SMITH (*Phil. Mag.* [6] **16**, (1908) 450); nicht, JÄGER u. LINDECK (*Electrician* **59**, (1907) 626; *Z. Instrumentenk.* 28, (1908) 229). Er nimmt ab proportional dem wachsenden Druck. W. E. WILLIAMS (*Phil. Mag.* [6] **13**, 635; *C.-B.* **1907**, II, 16). Er nimmt ab bei transversaler Magnetisierung. DAGOSTINO (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908), I, 531). — *Thermokraft* gegen Cu bei 18° + 1.6, bei 100° + 1.4 Mikrovolt, W. JAEGER u. DIESSELHORST; gegen Bronze für 1° + 0.35 bis + 0.52 Mikrovolt. WARREN u. MURPHY (*Electrician* **60**, 602; *Chem. Ztg.* 32, (1908) *Rep.* 224). Thermo-EMKK. gegen Pb bei verschiedenen Tempp., wenn die eine Lötstelle 0° hat, in C.G.S.-Einheiten nach DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 104):

Temp.	+100.1	+50.5	+26.2	+12.6	−12.7	−26.4	−54.1°
EMK.	+13770	+6300	+3115	+2070	−1010	−2510	−4320

Temp.	−99.4	−160.4	−203.1°
EMK.	−7690	−11040	−14130

Die Thermo-EMK. wächst für 1° um 0.35 bis 0.52 Mikrovolt. WARREN u. MURPHY. Aenderung durch Längszug bei MACLEAN (*Proc. Roy. Soc.* 66, (1900) 165). — Ueber die Verwenduug einer wenig Mn enthaltenden Legierung für Thermoelemente vgl. ALIAMET (*Electricien* [2] **35**, (1908) 51); über die anderer Legierungen F. PETERS (*Thermoelemente*, *Halle* **1908**, 4, 7, 148). — Elastizitäts- (12599 kg/qmm) und Torsionsmodul bei GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **22**, (1907) 817; **25**, (1908) 825). — Läuft schon bei 100° an, beim Ausglühen wird an der Oberfläche das Mn völlig oxydiert; der darunter bleibende Ueberzug von Cu kann die elektrischen Eigenschaften des Manganins vollständig ändern. FEUSSNER u. LINDECK. — Ueber ähnliche Legierungen vgl. SPERRY (*Brass World* **1**, (1905) 255; *Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 147).

B. *Andere Legierungen.* a) *Aluminium, Mangan, Nickel und Kupfer.* — Ist die härteste bis jetzt dargestellte Leichtlegierung. J. W. RICHARDS (*Eng. Min. J.* **76**, (1903) 508).

b) *Chrommanganin.* — Aus Cu und 30% Cr enthaltendem Chrommangan, das durch Reduktion mit Al, H. GOLDSCHMIDT u. VAUTIER (*J. Soc. Chem. Ind.* **17**, (1898) 545), oder elektrothermisch, F. PETERS (*Glückauf* **42**, (1906) 1520), dargestellt wird.

XIII. Arsen, Nickel und Kupfer. a) *Kupfernickel* aus Colorado von D. 7.314 hatte 46.81% As, 44.76 Ni, 1.59 Cu, neben 2.24 Sb, 2.52 S, 1.70 Co, 0.60 Fe. GENTH (*Proc. Am. Phil. Soc.*; *J. B.* **1883**, 1829).

b) *Nickelcupriarsenid.* $(Ni,Cu)_2As$. — Natürlich als *Keweenawit.* — Vom Aussehen des Niccolits. Sehr feinkörnige Massen. D. 7.681, Härte 4. — Gef. 17.96% Ni, 39.12 Cu, 36.96 As, 0.94 Co, 4.98 SiO_2. G. A. KOENIG (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, (1902) 410).

c) *Nickelsulfat-Cupriarsenat.* $(FeO)5NiO,11CuO,3As_2O_5,2SO_3,13H_2O$. — Der *Lindackerit* kristallisiert in länglichen rhombischen Tafeln und kommt auch nierig vor. Härte 2 bis 2.5, D. 2 bis 2.5. Glasglänzend, span- bis apfelgrün. Enthält 36.34% CuO, 16.15 NiO, 2.90 FeO, 28.58 As_2O_5, 6.44 SO_3, 9.32 H_2O. LINDACKER (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **4**, 552; *J. B.* **1853**, 838). Nach DANA ist er $3NiO,6CuO,2As_2O_5,SO_3,7H_2O$; nach LINDACKER NiO, $2CuO,3As_2O_5,3SO_3,7H_2O$. Keine der Formeln entspricht der Analyse, ziemlich nahe die obige. S. M. JÖRGENSEN.

XIV. Antimon, Nickel und Kupfer. — Der *Grünauit* enthält bisweilen 11% bis 12% Cu. — a) *Nickelcuproantimonid.* $NiCu_3Sb_3$. — Als Hüttenprodukt vorgefunden. Lange blaßviolette metallglänzende Kristalle. Die überaus dünnen Kristalle erlaubten keine Winkelmessung. Wird durch sd. konz. HCl nicht angegriffen. Enthält nach R. MÜLLER 32.73% Cu, 8.97 Ni, 58.57 Sb (ber. 30.95; 9.59; 59.46). SANBERGER (*Pogg.* **103**, 526; *J. B.* **1858**, 202).

b) *Nickelcuproantimonit.* $4NiO,5Cu_2O,Sb_2O_3$. — *Kupferglimmer* wird aus glimmrigem Cu (siehe S. 612) gewonnen. Man löst Cu in verd. HNO_3 oder in Königswasser und kocht aus dem rückständigen Kupferglimmer beigemengtes arsenhaltiges Sb_2O_3 mit einem Gemische von konz. HCl und Weinsäure aus. Ausbeute bis 4.16%. BORCHERS (*Pogg.* **41**, (1837) 335); HAMPE (*Z. B.-H.-Sal.* 22, (1874) 109). — Blaß grüngelbe durchscheinende stark glänzende regelmäßig sechsseitige Blättchen, die sich bei jedesmaligem Erhitzen dunkler färben. BORCHERS. D. 5.804. RAMDOHR (*Ann.* **103**, (1857) 190). Schmilzt nicht und verändert sich nicht beim Rotglühen. Gibt mit Na_2CO_3 auf der Kohle ein sprödes weißes Metall und beschlägt die Kohle mit Sb_2O_3. L. in Borax oder Phosphorsalz in der äußeren Lötrohrflamme sogleich zu einem hellgrünen Glase. Wird von Säuren kaum angegriffen, nur konz. HCl löst bei anhaltendem Kochen. — 100 T. Kupferglimmer liefern beim Glühen in H Wasser mit 18.19 T. O und einen zusammengesinterten Rückstand von der Form der angewandten Blättchen, bei dessen Zers. durch HNO_3 oder Cl 2.55 T. kupferfreier Nickelglimmer zurückbleiben. BORCHERS. Geschmolzenes $KHSO_4$ zers. schnell. RAMDOHR.

	Berechnet von HAMPE.	BORCHERS.			HAMPE.	
Ni	22.44	23.36	23.54	23.19	23.00	22.359
Cu	36.11	34.41	35.06	33.345	34.63	36.113
Sb	23.20	20.80	20.66	20.118	22.40	23.394
O	18.25	18.31	18.14	18.12	18.31	18.245
Unzersetzt		2.88	1.20	3.56		
$4NiO,5Cu_2O,Sb_2O_3$	100.00	99.76	98.60	98.333	98.34	100.111

Borchers gibt die Formel $5NiO,7CuO,Sb_2O_3$ an. Dieselbe Zus. hat Kupferglimmer von Andreasberg: gef. 29.23% NiO, 43.38 CuO, 26.57 Sb_2O_3. Rammelsberg (*Pogg.* **79**, (1850) 465). Im Kupferglimmer von Lautenthal fand Pfannkuch (*Kerl's Oberharzer Hüttenprozesse*) 28.26 NiO, 46.32 CuO, 24.53 Sb_2O_3, 1.69 PbO. Ramdohr stellt für den Kupferglimmer von Altenau die Formel $(NiO,CuO)_9Sb_2O_3$ auf. Er fand 39.50 NiO, 43.72 CuO, 17.99 Sb_2O_3 (ber. 39.80, 42.14, 18.04). Vgl. a. Hahn (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **19**, (1860) Nr. 21). — Nach Rivot (*Kerl, a. a. O.*) ist Kupferglimmer eine Legierung mit 94.5% Cu, 1.6 Pb, 0.4 Fe, 0.8 Zn, 0.6 Ni, 1.9 Sb + As.

XV. Wismut, Nickel und Kupfer. — Kristalle, über deren Entstehung nichts vorliegt, zeigen nach Miller die rhombische Kombination P, 0P. P : P (in den Endkanten) = 118°22' und 90°56'; 0P : P = 119°43'. Vollkommen nach 0P spaltbar. D. 9.46. (Gef. 88.49% Bi, 5.65 Ni, 2.29 Cu, 2.82 S. Dick (*Phil. Mag.* [4] **12**, 48; *J. B.* **1856**, 389). Ungefähr $Bi_{14}Ni_3CuS_3$. S. M. Jörgensen. — *Wismutbronze* aus 25% Cu, 24 Ni, 1 Bi, 50 Sb widersteht gut den Atmosphärilien. Webster (*D. R.-P.* 29020 (1884)). Vgl. a. unter XVIII, B, b) und XVIII, B, c, δ) auf S. 1376.

XVI. Zink, Nickel und Kupfer. A. *Ohne wesentliche andere Zusätze.* — Im Handel als *Nickelin*, *Neusilber*, *Argentan*, *Weisskupfer*, *Packfong* (eigentlich *Packtong*, d. h. weißes Kupfer, Schott) *Alpaka*, *Alfénide*, *Maillechort*. — Eine aus Cu, Ni und Zn bestehende Legierung ist seit Menschengedenken in China als *Packfong* verwendet und von da nach Europa gebracht worden. In Deutschland wurde *Weisskupfer* schon vor mehr als 100 Jahren hergestellt; seit 1825 bestehen Neusilberfabriken. Styffe (*Jern Kontorets Ann.; Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **42**, (1894) 354). Ueber *Suhler Weisskupfer* vgl. a. XVIII, B, c, α) auf S. 1376.

a) *Darstellung.* — 1. Aus den Bestandteilen. Man schmilzt Cu und Ni in einem Tiegel zusammen und trägt nach und nach Zn in vorher erhitzten Stücken ein. Oder man bringt die drei zerkleinerten Metalle gemengt in einen Tiegel, so daß sich zu unterst und zu oberst Cu befindet, bedeckt mit Kohlenstaub und schmilzt im stark ziehenden Windofen unter fleißigem Umrühren. Das Gemisch wird um so dehnbarer, je länger und dünner es geschmolzen wird. Ein Teil des Zn verbrennt hierbei. Oder man schmilzt Zn mit 50% Cu, gießt in dünne Platten, die man noch heiß zerschlägt, schmilzt andererseits das übrige Cu mit Ni unter Steinkohlenpulver und fügt die erste Legierung allmählich unter Umrühren und unter einer Kohlendecke hinzu. Von Gersdorff (*Pogg.* **8**, (1826) 103). Man gibt in den Tiegel zuerst etwas Würfelnickel, dann Kupferzink, hierauf Cu und fährt so mit der Schichtung fort. Kern (*Chem. N.* **81**, (1900) 90). Zu einer unmittelbar aus den Erzen hergestellten Legierung mit je etwa 50% Cu und Ni wird im Schmelzfluß noch Cu und Zn gefügt, um Neusilber zu erhalten. Styffe. — 2. Aus abgeröstetem Kupfernickelstein durch CaC_2. Von Kügelgen (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 743); B. Neumann (*Chem. Ztg.* **27**, (1903) 1026). — 3. Elektrolytisch aus Lsgg. von $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ in wss. KCN unter Zusatz einer Lsg. von $NiCO_3$ in wss. NH_3. Langbein (*Handb. elektrolyt. Metallniederschl.*, 5. Aufl., *Leipzig* **1903**, 292).

b) *Konstitution.* — Eine ternäre chemische Verb. und ein ternärer eutektischer Punkt existieren nicht, vielmehr scheidet sich eine lückenlose Reihe von Mischkristallen aus, so daß die Liquiduskurve aus einer einzigen beinahe gerade verlaufenden Linie besteht. Die Oberfläche des Diagramms besteht aus drei Hauptflächen primärer Mischkristallausscheidung; die dritte (C), die der Ausscheidung des zinkreichsten Mischkristalltypus entspricht, ist von der zweiten (B) durch eine eutektische Rinne geschieden und bildet einen flachen Rücken, der der Ausscheidung von Mischkristallen des Systems Cu_2Zn_3-$NiZn_3$ entspricht. Die größte, etwa zwei Drittel der Gesamtoberfläche einnehmende Fläche A grenzt an die Kristalle β von Kupfernickel, α von Kupferzink und VI von Nickelzink. V. E. Tafel (*Studie über die Konstitution der Cu-Zn-Ni-Legierungen*, *Dissert.*, *Freiberg; Metall.* **5**, (1908) 414). Neusilber verhält sich wie eine Lsg.; es erfährt beim Erhitzen allmählich eine molekulare Umwandlung, die sich an der Leitfähigkeitkurve durch einen zwischen einem Maximum und einem Minimum liegenden Inflexionspunkt zeigt. Le Chatelier (*Z. physik. Chem.* **8**, (1891) 186).

c) *Physikalische Eigenschaften.* — Die *Mikrostruktur* zeigt rechtwinklige graulichweiße Dendriten von Härte 3.1 bis 3.2, die in einer Legierung mit 20% Ni und 25% Zn an Bronze mit 15% Sn, in Neusilber mit 12% Ni und 30% Zn an Messing mit 20% Zn erinnern. Die Fugen zwischen den Kristallen sind um so schmäler, je mehr Ni gegen Zn vorherrscht, schmutziggelb, so hart wie Cu. Aus-

glühen bringt das Netzwerk der Zwischensubstanz zum Vorschein; später beginnt Rekristallisation, in niedrigerer Temp. als bei Kupfernickel. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg* **1894**, 127). Die Kristalle sind bei vielen A-Legierungen nach dem Aetzen makroskopisch sichtbar. Schliffbilder bei V. E. TAFEL (*Metall.* **5**, (1908), Tafel III bis IX zwischen S. 382 u. 383). Gefüge bei 20.8 % Cu, 39.3 Ni, 39.9 Zn martensitartig; bei 13.2 Cu, 34.2 Ni, 52.6 Zn und 7.1 Cu, 41.3 Ni, 51.6 Zn lamellar; bei 6.9 Cu, 49.5 Ni, 43.6 Zn nicht lamellar; bei 40.5 Cu, 8.0 Ni, 51.5 Zn, bei 27.0 Cu, 22.0 Ni, 51.0 Zn, bei 13.3 Cu, 26.8 Ni, 59.9 Zn grobkristallinisch; bei 33.4 Cu, 7.3 Ni, 59.3 Zn und 6.9 Cu, 36.2 Ni, 56.9 Zn feinkristallinisch. V. E. TAFEL. Das kristallinische Gefüge muß beim Bearbeiten durch häufigeres Erhitzen auf Dunkelrotglut und völliges Wiederabkühlen zerstört werden. VON GERSDORFF. — Bruch bei 14.5 % Cu, 7.1 Ni, 78.4 Zn und bei 6.9 % Cu, 26.8 Ni, 66.3 Zn kristallinisch; bei 27.3 % Cu, 7.6 Ni, 65.1 Zn, sowie bei 13.3 Cu, 26.8 Ni, 59.9 Zn und bei 6.8 Cu, 22.6 Ni, 70.6 Zn muschlig, bei 81.2 Cu, 13.2 Ni, 5.6 Zn hakig. V. E. TAFEL. — D. 7.18 bis 8.948; von Neusilber 8.62, von Nickelin 8.96. KLEMENČIČ (*Ber. Wien. Akad.* [II a] **97**, (1888) 838). — Argentan ist *härter* als Ag. Sehr hart sind die Legierungen mit 7 % bis 20 % Cu, 33 bis 40 Ni, 40 bis 52 Zn. V. E. TAFEL. — *Dehnbar* wie Ag sind namentlich die Kristalle A oder Legierungen mit 73 % bis 80 % Cu, 15.3 bis 20 Ni, 7 Zink. V. E. TAFEL. Großer Gehalt an Zn beeinträchtigt die Dehnbarkeit. STYFFE. Spröde sind die Kristalle B und namentlich C; ein Maximum wird bei 27.3 % Cu, 7.6 Ni, 65.1 Zn und 14.5 Cu, 14.4 Ni, 71.1 Zn erreicht. V. E. TAFEL. Das chinesische Packfong zerfällt über Dunkelrotglut durch den leisesten Hammerschlag. FYFE (*Edinb. phil. J.* **7**, (1822) 69). Ist das Ni etwas chlorhaltig (0.13 % bis 0.18 %), so wird das Argentan spröde. KÜNZEL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **33**, (1874) 6). — Die *Festigkeit* des Neusilbers ist an einen hohen Gehalt an Ni (bis 20 %) gebunden. STYFFE. Legierungen mit 7 % bis 20 % Cu, 33 bis 40 Ni und 40 bis 52 Zn sind auffallend zähe. V. E. TAFEL. Eine Legierung aus 70 % Cu, 17.5 Ni, 12.5 Zn hat eine Zugfestigkeit von 26 t bei 23 % Verlängerung auf 50 mm, faserigen Bruch und biegt sich um 67° bei 40 mm Radius; für eine Legierung aus 70 % Cu, 20 Ni und 10 Zn sind die entsprechenden Zahlen 36, 14 % bis 17 %, 35° bis 40°. KERN. Bei höherer Temp. nimmt der Elastizitätsmodul ab, die innere Reibung nicht zu. GRAY, BLYTH u. DUNLOP (*Proc. Roy. Soc.* **66**, (1900) 180).

Farbe: Die meisten Legierungen sind nickelfarben, die dem Zinkkupfer sich nähernden messinggelb, die mit 80 % Cu, 13.3 Ni, 6.7 Zn von satter Silberfarbe; bei hohem Gehalt an Zn (Kristalle C) treten Uebergänge zum Blaugrau des Zn auf; die Legierung mit 33.4 % Cu, 7.3 Ni, 59.3 Zn ist außen reingelb, innen weißlichgrau. V. E. TAFEL. Zum Weißsieden dient ein Gemisch von 1 T. H_2SO_4 und 7 T. Wasser. VON GERSDORFF. — Diffusionskoeffizient für *ionisierte Gase:* 0.031 für positive, 0.041 für negative Ionen. SALLES (*Compt. rend.* **147**, (1908) 629).

Thermisch: Der Ausdehnungskoefffzient zwischen 15° und 100° wächst von 0.000017011 bei 1.250 kg Spannung auf 0.000017913 bei 7.5 kg. DAHLANDER (*Pogg.* **145**, 147; *J. B.* **1872**, 59). — Wärmeleitfähigkeit von Neusilber bei 0° 0.0068, bei 100° 0.0082, bei 200° 0.0096, bei 300° 0.0110, MITCHELL (*Trans. Roy. Soc. Edinb.* **1887**, 535; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 524); bei 18° 0.059, 0° 0.056, —80° 0.049, —160° 0.043. LEES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1907/8) 145). Temperaturleitfähigkeit von Neusilber bei 80° 0.131, innere Wärmeleitfähigkeit 0.106. GLAGE (*Ann. Phys.* [4] **18**, (1905) 904). Vgl. a. MITCHELL (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **17**, (1889/90) 302); L. LORENZ (*Wied. Ann.* **13**, (1881) 422, 582). — Die spezifische Wärme nimmt zu für 1° zwischen 16° und 80° um 0.009 %, 127° 0.0115 %, 142° 0.0182 %, 181° 0.0297 %, 262° 0.0505 %. CAMPBELL (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **1886/87**, 387; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 404). Bei 403° beginnt Lichtemission (düster-nebelgraue Strahlung). EMDEN (*Wied. Ann.* **36**, (1889) 214). — Schmilzt in starker Rotglut, bei Luftzutritt unter Verbrennen von Zn, FRICK; leichter als Kupfernickel, läßt sich ohne Steigen und Spritzen gießen. BEHRENS.

Erstarrungspunkte nach V. E. TAFEL:

Gehalt an Cu	81.7	81.2	73.6	73.5	73.5	63.0	61.9	60.2	60.4	53.7
Gehalt an Ni	11.8	13.2	19.4	13.8	7.5	26.6	14.3	33.9	6.7	39.4
Gehalt an Zn	6.5	5.6	7.0	12.7	19.0	10.4	23.8	5.8	32.2	6.9
Anfang der Kristallisation	1095	1133	1168	1104	1036	1195	988	1224	962	1253
Ende der Kristallisation	1045	1072	1113	1031	969	1104	928	1125	893	1166

Gehalt an Cu	51.1	47.2	44.0	39.9	38.9	40.5	33.9	33.8	30.2	33.6
Gehalt an Ni	7.8	45.4	17.3	27.1	23.6	8.0	60.9	33.6	34.5	19.4
Gehalt an Zn	41.1	7.4	38.7	33.0	37.5	51.5	5.2	32.6	35.3	47.0
Anfang der Kristallisation	922	1277	942	915	999	872	1326	1110	1037	951
Ende der Kristallisation		1189				851	1230	1011	908	
Haltepunkte	907		911	910	913	573			651	924
Kristalltype	A		A	A	A	B				A

Gehalt an Cu	33.4	26.7	27.1	27.6	22.6	26.8	27.3	19.6	20.8	20.2
Gehalt an Ni	7.3	67.0	40.9	33.0	36.7	14.4	7.6	75.8	39.3	26.5
Gehalt an Zn	59.3	6.3	32.0	39.4	40.7	58.8	65.1	4.6	39.9	53.3
Anfang der Kristallisation	846	1347	1134	1076	989	860	843	1361	1099	946
Ende der Kristallisation	830	1252	1015	961	(928)	827	807	1267	969	882
Haltepunkte	632		633	698	725	790			727 946	(390)
Kristalltype	B		A	A	A	B	C		A	A(B)

Gehalt an Cu	20.0	19.5	13.5	13.2	9.7	14.5	6.1	5.0	6.9	6.9	6.9
Gehalt an Ni	22.6	9.1	81.6	34.2	36.1	14.4	89.1	71.1	49.5	26.8	6.7
Gehalt an Zn	57.4	71.4	4.9	52.6	54.2	71.1	4.8	23.9	43.6	66.3	86.4
Anfang der Kristallisation	887	829	1373	984	853	859	1394	1297	1102	886	773
Ende der Kristallisation	847	762	1302	875		822	1336	1199			
Haltepunkte	773			964	843				(993) 851	839	469
Kristalltype	B			A	B	C			A	B	C

Ueber die zum Schmelzen nötigen Stromstärken vgl. Preece (*Proc. Roy. Soc.* **43**, (1888) 280; **44**, 109; Cinget (*Rev. él.* 8, (1907) 37); über das Schmelzen von elektrischen Sicherungen aus Neusilber Cinget (*Lum. él.* [2] 8, (1907) 36). Erhitzt man in H auf Rotglut, so geht um so mehr Zn fort, je weniger Ni das Neusilber enthält (z. B. bei 11.4 % Ni 0.274, bei 17.6 % Ni 0.182 g aus 2.258 g der Legierung in 6 Stdn.); der Verlust ist in den ersten Stunden am größten. Haslam (*Proc. Roy. Soc. Dublin* **6**, 335; *Chem. N.* **51**, (1885) 123; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 1). — *Nichtmagnetisch*, wenn eisenfrei. Frick. Ein Teil der A-Kristalle geht beim Erstarren in eine magnetische Modifikation über. V. E. Tafel.

Der *elektrische Widerstand* ist mehrfach größer als der des Cu und ändert sich mit der Temp., namentlich nach längerer Erhitzung auf 150°, wenig. Feussner u. Lindeck (*Z. Instrumentenk.* **9**, (1889) 233; *Abh. Phys.-Techn. Reichsanst.* **2**, (1895) 504). Deshalb als Widerstandsnormale benutzt. Vgl. z. B. F. Kohlrausch (*Wied. Ann.* **35**, (1888) 700). Der spezifische Widerstand von Neusilber ist 8.88 mal so groß wie der des Cu, Temperaturkoeffizient 0.080, Mordey (*Lum. él.* 28, 486; *Wied. Ann. Beibl.* **12**, (1888) 678); ist 0.2755, wenn Hg = 1. Benoist (*Compt. rend.* **76**, (1873) 342). Der von Nickelin, D. 8.88, ist bei 0° 0.4117 Ohm, Temperaturkoeffizient 0.00028, von Neusilber 0.2670 Ohm, Temp.-Koeff. 0.00034 bis 0.00047, Uppenborn (*C.-B. Elektrot.* 7, 564; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 772); von Neusilber mit 60.16 % Cu, 14.03 Ni, 25.37 Zn 30 Mikrohm/cm, Temperaturkoeffizient 0.00036, von Nickelin mit 61.63 % Cu, 18.46 Ni, 19.67 Zn 33.2 bzw. 0.00030; der Widerstand beider Legierungen wird bei 150° um 0.85 % bzw. 0.69 % höher. Feussner u. Lindeck. Der absolute Widerstand $\times 10^6$ ist bei Neusilber 22.922. Emo (*Atti Ist. Venet.* [6] 2, (1884); *Wied. Ann. Beibl.* 9, (1885) 265). Ueber den Widerstand von Nickelin und Neusilber vgl. a. Lederer (*Ber. Wien. Akad.* [II a] **117**, (1908) 311). Der Widerstand ist von der Stromstärke wie der des Cu abhängig (siehe S. 645). Götz. Ueber Aenderung durch Dehnung vgl. Tomlinson (*Proc. Roy. Soc.* 26, (1877) 401); Mc Gregor (*Proc. Roy. Soc. Edinb.* **1875/76**, 79; *Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **11**, (1876) 224). Die Widerstandskurve des Neusilbers bildet bei abnehmender Temp. eine gerade, wenig geneigte Linie; im einzelnen (in elektromagnetischen Einheiten):

bei	99.3°	18.45°	0.8°	—80°	—100°	—182°
	35712	34688	34534	33664	33280	32512

Dewar u. Fleming (*Phil. Mag.* [5] **34**, (1892) 333). Nach Niccolai (*Atti dei Linc.* **16**, (1907) 185):

bei	400°	300°	200°	100°	0°	—100°	—189°
Neusilber	31610	31184	30341	29393	28457	27538	26718
Nickelin	38640	38470	37787	37000	36200	35402	34692

Die Aenderung des Widerstandes bei 300° deutet auf molekulare Umwandlung hin. Le Chatelier. Vgl. unter b) (S. 1372). Der Widerstand von hart gezogenem Neusilberdraht nimmt durch schwaches Ausglühen um 1.1 % ab, durch starkes um 2 % zu, durch Ablöschen um 1.8 % ab. Chwolson (*Bull. Acad. Pétersb.* 23, 465; *J. B.* **1877**, 159). Er wird bei transversaler Magnetisierung kleiner. Dagostino (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908), I, 531). Die elektrische Leitfähigkeit des Neusilbers beträgt bei 0° 6.438 % von der des Silbers, Emo; 5.9, 7.52, 7.67, 8.02 bis 8.31 %, Riess, Frick u. Müller, Matthiessen, Buff, sämtlich bei G. Wiedemann (*Lehre von d. Elektriz.*, 2. Aufl. **1**, (1893) 478); 5.80 % und ändert sich mit der Temp. nach $r_t = r_o (1 + 0.0003566\, t)$. Benoist. Sie ist 6.95 mal so groß wie die des Hg, Oberbeck u. Bergmann (*Wied.* **31**, (1887) 792); 3.84 (Nickelin 2.90) mal so groß, Temperaturkoeffizient des Widerstandes für 1°; $\alpha_{0 \text{ bis } 16.5} \times 10^6 = 380$ (Nickelin 185). Klemenčič. Sie ist bei 100° um 4.4 % kleiner als bei 0°, Matthiessen (*Proc. Roy. Soc.* **12**, (1863) 472); bei 0° 3.766, bei 100° 3.632×10^{-5}, L. Lorenz; nach einstündigem Erhitzen auf 300° um 0.13 % kleiner als vorher. Bergmann (*Wied. Ann.* **36**, 783; *J. B.* **1889**, 283). Der elektrische Widerstand des Neusilbers ist derselbe für Wechselstrom wie für Gleichstrom bei 20°, 100°, der Temp. des fl. CO_2 und der Temp. der fl. Luft. Willows (*Phil. Mag.* [6] **12**, (1906) 608). Er sinkt bei harten Drähten mit wachsender Stromstärke zuerst und steigt dann bis über den Anfangswert. Götz (*Programm Kreisrealsch. Augsburg* **1885/86**; *Wied. Ann. Beibl.* **10**, (1886) 709). Vgl. a. S. 645 unten. Ueber die Beziehungen der thermischen zur elektrischen Leitfähigkeit vgl. F. E. Neumann (*Ann. Chim. Phys.* [3] **66**, (1862) 183); Tait (*Trans. Roy. Soc. Edinb.* **1878**, 717); L. Lorenz. — *Thermokraft* von Neusilber gegen Pb bei 50° —14.68 Mikrovolt, Noll (*Wied. Ann.* **53**, (1894) 874); gegen Cu für 1° Temperaturunterschied 14.4 Mikrovolt, von Nickelin 18.1, Feussner u. Lindeck; von Neusilber zwischen 0° und 100° 11.47, von Nickelin 33.2; Klemenčič; von Neusilber gegen Pb, wenn die eine Lötstelle 0° hat, in C.G.S.-Einheiten nach Dewar u. Fleming (*Phil. Mag.* [5] **40**, (1895) 114):

Temp.	+100.1	+50.6	+26.2	+12.5	−12.4	−27.7°
EMK.	−125050	−57530	−28820	−13570	+13070	+28390

Temp.	−61.0	−95.5	−162.4	−203.1°
EMK.	+58180	+85250	+124670	+141950

Vgl. a. F. Peters (*Thermoelemente, Halle* **1908**, 5, 6, 11, 34, 35, 36, 74, 109, 133). Aenderung durch Längszug bei Maclean (*Proc. Roy. Soc.* **66**, (1900) 175). Die durch den Thomson-Effekt erzeugte Erwärmung ist proportional der Stromstärke und der abs. Temp. Battelli (*Atti dei Linc.* [4] **3**, 212; *Wied. Ann. Beibl.* **11**, (1887) 725).

d) *Chemisches Verhalten.* — Läuft an der Luft wenig mit gelber Farbe an. Frick. Die Schmelzen schließen etwas O ein; beim Glühen in H entweicht kein H_2S (vgl. Messing und Bronze, S. 1279 u. 1307). Ledebur (*Chem. Ztg.* **9**, (1885) 304). Neusilber mit 70.2 % Cu wirddurch Lsgg., namentlich bei Freiheit der Luft von CO_2, weniger energisch als Messing angegriffen; den stärksten Angriff erfährt es durch wss. NH_4Cl und bei Ggw. von CO_2 noch durch $MgCl_2$ und Alkalichlorid. A. Wagner (*Bayer. Ind.-Gewerbebl.* **1876**, 1; *Dingl.* **221**, 262). Bleibt unter W. mit $^1/_{300}$ T. KOH blank. A. Vogel. Eine Legierung aus 41 % bis 43.86 % Cu, 10 bis 10.20 Ni und 40 bis 43.19 Zn, die (wohl von der Darst. her) noch etwas Pb, Sn, Al, P enthält, wird durch Seewasser auch in Berührung mit Fe nicht angegriffen. Buttenshaw (*Am. P.* 854462 (1907)). Neusilber wird durch H_2SO_4 von 50° Bé., auch als Anode, praktisch nicht angegriffen. Harbeck (*D. R.-P.* 189876 (1906)). Verd. HNO_3 löst oberflächlich Cu und Zn und macht das Ni passiv. (*Brass World* **2**, (1906) 89; *Z. angew. Chem.* **20**, (1907) 147). Unter Essig bildet sich nur dort, wo die Luft einwirkt, Grünspan. Frick. Färbt sich unter Essig grünschwarz, unter Wein dunkelbraun, unter wss. NaCl rotbraun, unter wss. NH_4Cl oder Weinsäure schwarz mit grünen Flecken und unter Oxalsäure schwarz. d'Arcet (*J. Pharm.* **23**, 223). Rohpetroleum und Mineralschmieröl greifen Neusilber schwach, Rüböl und 4 %ig. Speiseessig stark an. Gawalowski (*Z. anal. Chem.* **38**, (1899) 769).

e) *Besondere Legierungen.* — *Neusilber* hat 64.17 % bis 64.98 % Cu, 14.36 bis 17.73 Ni, 17.80 bis 20.76 Zn; *Nickelin* 55.13 % Cu, 24.38 Ni, 20.59 Zn. Rosenheim u. Huldschinsky (*Ber.* **34**, (1901) 3913). Vgl. a. unter c). Neusilber hat 5 % bis 20 % Ni; großer Gehalt an Zn macht lichter, schwächer und weniger dehnbar; Zusatz von 0.1 % Mg oder Al macht dichter, von 1 % bis 3 % Pb, 1 % bis 5 % Sn, Sb oder Bi heller, leichter schmelzbar und dünnflüssiger, von 2 % bis 3 % Fe härter, weißer und spröder. Styffe. — *Sterline*

hat 68.52 % Cu, 17.88 Ni, 12.84 Zn, 0.76 Fe. SPERRY (*Brass World*; *Metall.* **3**, (1906) 609). *Métal de Tumcaillant* besteht aus 50.00 % Cu, 15.00 Ni, 34.90 Zn (0.10 Al); das nicht walzbare, aber gegen Luft und Salzwasser beständige *Viktor-Metall* aus 49.94 % Cu, 15.40 Ni, 34.27 Zn (0.28 Fe, 0.11 Al). FAIRLIE (*Engng. Rev.* **15**, (1906) 390; *Rev. Mét.* **4**, (1907) *Extraits* 636). Für verschiedene Zwecke verwendete Legierungen bei LEDEBUR (*Die Legierungen*, 3. *Aufl.*, *Berlin* **1906**); RZEHULKA (*Ueber Metalllegierungen*, *Kattowitz* **1907**); THURSTON (*A Treatise on brasses, bronzes and other alloys*, *New York* **1893**, 3. *Teil*, 181); VON GERSDORFF; FYFE; JÄHKEL (*Dingl.* **92**, (1844) 338); LOUYET (*Le Technologiste*, Dez. **1846**; *J. B.* **1847/48**, 1040); ELSNER (*Dingl.* **103**, 155; *J. B.* **1847/48**, 1040); KÜNZEL.

B. *Mit anderen Zusätzen.* — Vgl. a. unter A, e). — *Aluminium* gibt mit 2 % bis 3 % Neusilber eine weiße, starke und elastische Legierung. J. W. RICHARDS (*J. Franklin Inst.* **139**, (1895) 69; *Aluminium*, 3. *Aufl.*, *Philadelphia* **1896**, 538). Ueber dieses *Aluminiumsilber* vgl. a. *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **47**, (1888) 304). — Ueber eine Legierung mit 10 % *Chrom* vgl. PARKES (*Chem. Gaz.* **1852**, 220; *J. B.* **1852**, 771). Es hat nach FAIRLIE 57 % Cu, 20 Ni, 20 Zn, 3 Al. — *Platinoid* ist Neusilber mit 1 % bis 2 % *Wolfram.* Wärmeleitfähigkeit von Platinoid bei 18° 0.060, 0° 0.058, —80° 0.047, —160° 0.042. LEES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1907/8) 145). Der spezifische Widerstand von Platinoid beträgt in elektromagnetischen Einheiten nach DEWAR u. FLEMING (*Phil. Mag.* [5] **34**, (1892) 333):

bei	100°	18.45°	0.8°	—80°	—100°	—182°
	44590	43806	43610	43022	42385	41454

Er ist 1½ mal so groß wie der des Neusilbers; Temperaturkoeffizient 0.0000509 bis 0.000022. BOTTOMLEY (*Proc. Roy. Soc.* **38**, (1885) 340; *Elektrot. Z.* **6**, (1887) 442). Thermokraft gegen Bronze mit 8 % bis 12 % Sn und P für 1°—15.5 Mikrovolt. WARREN u. MURPHY (*Electrician* **60**, (1908) 602). Ueber wolframfreies Platinoid vgl. SPERRY (*Brass World*; *Metall* **3**, (1906) 609). Auch FAIRLIE gibt kein W an, sondern 54.04 % Cu, 24.77 Ni, 20.42 Zn, 0.47 Fe, 0.15 Mn, 0.15 Pb. — Ueber eine durch Zusatz von 50 %ig. Kupfernickel zu *Antimonzink* erhaltene Legierung vgl. W. WOOLF u. ANDREWS (*Engl. P.* 22137 (1895); *Chem. Ind.* **20**, (1897) 344).

XVII. Cadmium, Nickel und Kupfer. — Aus 2000 T. Cu, 600 Ni, 400 Zn, 30 Cd, 10 Mg, 2 Zinkasche und 1 Al erhält man eine silberfarbige Legierung, die sich nicht an der Luft oxydiert, bei 100° ihren Glanz nicht verliert und säurebeständig ist. EKKER u. KRAJCSICS (*D. R.-P.* 123919 (1900)). Ueber eine Legierung von anderer Zus. vgl. EKKER u. KRAJCSICS (*D. R.-P.* 123750 (1900)).

XVIII. Zinn, Nickel und Kupfer. A. *Ohne andere Zusätze.* — Im Schmelzfluß oder nach LANGBEIN (*a. a. O.*, 291) elektrolytisch aus der Lsg. der Metallphosphate in wss. $Na_4P_2O_7$. — Eine Legierung aus 2 T. Cu, 1 Ni, 1 Sn hat D. 8.948; wird von Luft und H_2S nicht angegriffen. ELSNER (*Mitteil. für* **1861** u. **1862**, 86). Ueber andere Legierungen siehe dort; *Polyt. Notizbl.* **1854**, 86; BISCHOFF (*Das Kupfer*, 273).

B. *Mit anderen Zusätzen.* a) *Mit Aluminium.* — Ueber zinnhaltige Aluminiumbronze vgl. *Chem. Ztg.* **4**, (1880) 783); WEBSTER (*Dingl.* **253**, (1884) 426; **254**, (1884) 387).

b) *Mit Wismut.* — Eine elastische, sehr politurfähige und nicht oxydierbare Legierung aus Cu, Ni, Sn, Bi, Al beschreibt WEBSTER (*D. R.-P.* 40316 (1886)).

c) *Mit Zink.* α) *Ohne andere Zusätze.* — Zusatz von Ni zum Kupferzink erhöht die Beständigkeit gegen Seewasser beträchtlich; bei Zusatz von 15 % Ni zu einer Legierung mit 40 % Zn wird in Berührung mit Cu oder kupferreichen Legierungen die Auslaugung des Zn auf ein Minimum herabgedrückt. DIEGEL (*Verh. Ver. Gewerbfl.* **1903**; *St. u. Eisen* **24**, (1904) 571). — *Rotguss* mit 85.7 % Cu, 0.58 Ni, 6.39 Sn und 7.15 Zn hat den Elektrizitätsmodul 8244 kg/qmm. GRÜNEISEN (*Ann. Phys.* [4] **22**, (1907) 817). — *Suhler Weisskupfer* hat 40.4 % Cu, 24.3 Ni, 25.4 Zn, 2.6 Sn. KEFERSTEIN bei BISCHOFF (*Das Kupfer*). Vgl. a. XVI, A) auf S. 1372. — *Nickelbronze* kann direkt aus Garnierit erzeugt werden; sie muß mindestens 20 % Ni enthalten. (*Chem. Ztg.* **4**, (1880) 355).

β) *Mit Mangan.* — Vgl. V. SCHMIDT (*D. R.-P.* 44536 (1888)). Eine goldglänzende an der Luft beständige Legierung aus Cu, Ni, Sn, Zn, Mn, W, Al beschreibt WHEATLEY (*D. R.-P.* 131514 (1901)).

γ) *Mit Antimon.* — Eine Legierung aus 2 T. Cu, 2 T. Ni, 80 T. Sn, 1 T. Zn, 14 T. Pb, 1 T. Al soll das Britanniametall ersetzen. ASHBERRY (*Berggeist* **1869**, Nr. 37; *Berg- u. hüttenm. Ztg.* **29**, (1870) 87). Eine Legierung aus 40 % bis 70 % Neusilber, 2 bis 15 Sb, 20 bis 55 Zn, 2 bis 20 Sn ist widerstandsfähiger als Rotguß und erwärmt sich bei Verwendung zu Zapfenlagern wenig. (*L'Électricien* [2] **36**, (1908) 400).

δ) *Mit Wismut.* *Wismutbronze* aus 45 % Cu, 32.5 Ni, 22.5 Zn und 0.4 T. einer Legierung von 1 T. Bi mit 16 T. Sn ist härter als XV (S. 1372), klingt hell und wider-

steht gut dem Seewasser. Webster (*D. R.-P.* 29020 (1884)). — Das silberähnliche *Neogen* enthält 58 % Cu, 12 Ni, 2 Sn, 27 Zn, 0.5 Bi, 0.5 Al. Sauvage (*Deutsche Industrieztg.*; *Dingl.* **215**, 377; *J. B.* **1875**, 1035).

XIX. Blei, Nickel und Kupfer. A. *Ohne andere Zusätze.* — Eine Legierung aus 0.05 % bis 4.5 % Cu, 0.05 bis 4.5 Ni und 99.90 bis 91 Pb widersteht dem Angriff durch W. besser als Pb und besitzt größere Streckbarkeit. Allen (*Am. P.* 839444 (1906); *Metall.* **4**, (1907) 156).

B. *Mit anderen Zusätzen.* a) *Mit Antimon.* — Ein oktaedrisch kristallisierendes Hüttenprod. aus Mechernich ist eine isomorphe Mischung von Cu_6Sb mit PbS (auch Cu_2S) NiSb und PbSb. Brand (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 268).

b) *Mit Zink.* — Vgl. Karmarsch und oben bei Neusilber.

c) *Mit Zinn und Zink.* — Darst. bei Dienelt (*D. R.-P.* 54216 (1890)). — *Arguzoid* hat das Aussehen von Altsilber und ist fester als Messing. Jüptner (*Dingl.* **246**, (1882) 156).

XX. Eisen, Nickel und Kupfer. A. *Ohne andere Zusätze.* — *Ferroneusilber* enthält 55 % Cu, 20 Ni, 25 Fe, zuweilen noch 5.5 % Zn. Soc. an. le Ferro-Nickel (*Dingl.* **260**, (1886) 378). Ueber Bruch- und Zugfestigkeit einer Legierung aus 63 % Cu, 34 Ni, 3 Fe vgl. Le Chatelier (*Compt. rend.* **109**, (1889) 24). Eine Legierung aus 70 % Cu, 18 Ni, 11 Fe hat einen molekularen Umwandlungspunkt bei 690°; von da an steigt ihr elektrischer Widerstand mit der Temp. viel schneller als vorher. Le Chatelier (*Compt. rend.* **111**, (1890) 456).

B. *Sulfide.* — Im *Kupfernickelstein* sind Hauptbestandteile NiS und Cu_2S. Schmilzt man ihn mit Manganverbindungen, so ist das NiS in MnS unlöslich, setzt sich also zu Boden, während die Sulfide von Cu, Ni und Fe nach oben gehen. Durch nochmaliges Behandeln der Böden mit Mn wird ihnen Cu und Fe völlig entzogen. Hybinette u. Ledoux (*Eng. Min. J.* **63**, 328; *Chem. Ztg.* **21**, (1897) *Rep.* 111). 5 %ige H_2SO_4 oder 10 %ige HCl von 80° bis 100° löst Ni fast völlig, während Cu_2S zurückbleibt. Mc A. Johnson (*Am. P.* 814094 u. 825056 (1903); *Electrochem. Ind.* **4**, (1906) 153, 321). Ueber das anodische Verhalten von Kupfernickelstein vgl. S. 611.

C. *Mit anderen Metallen.* a) *Mit Aluminium.* — Ueber eine hämmerbare Legierung vgl. E. H. u. A. H. Cowles u. Mabery (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **30**, (1885) 312); über eine, die widerstandsfähiger als Nickelstahl ist, Ruebel (*Am. P.* 864139 (1907); *Metall.* **5**, (1908) 40). Die Legierung aus je 2 g-At. Cu und Fe und je 1 At. Ni und Al wird von feuchter Luft, Wasser, Seewasser und den meisten Säuren nicht angegriffen. A. Jacobsen (*D. R.-P.* 166893 (1904)); Ruebel (*Am. P.* 864139 (1904)). Größere Verwendbarkeit hat eine Legierung aus je 2 g-At. Cu und Fe, 1 g-At. Al und bis zu 3 g-At. Nickel. A. Jacobsen (*D. R.-P.* 184717 (1905)).

b) *Mit Mangan.* — Der Temperaturkoeffizient (α) des elektrischen Widerstandes einer Legierung aus 78.28 % Cu, 14.07 Ferromangan, 7.65 Ni ist noch kleiner als derjenige von Kupfereisenmangan (S. 1359); $\alpha \times 10^6$ für die harte Legierung —11, für die angelassene +7; bei 52.51 % Cu, 31.27 Ferromangan, 12.22 Ni —39 bzw. —32. Nichols (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **39**, (1890) 471). Sehr kleine, zuweilen negative Temperaturkoeffizienten an Legierungen aus Cu, Ni und Ferromangan fand auch Weston (*Science* **12**, (1888) 56).

c) *Mit Antimon.* — Der derbe *Frigidit* ($R_{12}Sb_4S_{17}$) von D. 4.8 enthält korr. 20.391 % Cu, 7.969 Ni, 13.369 Fe, 27.001 Sb, 31.234 S, 0.036 Silber. Funaro (*Gazz. chim. ital.* **11**, 187; *J. B.* **1881**, 1353).

d) *Mit Zink.* α) *Ohne andere Zusätze.* — Größere Mengen Fe vereinigen sich nicht mit Neusilber, sondern bilden mit etwas Cu, Ni und C eine besondere Legierung, die gleich Oeltropfen auf dem Neusilber schwimmt. Erdmann. — *Rheotan* mit 53.28 % Cu, 25.31 Ni, 16.89 Zn, 4.46 Fe, 0.37 Mn hat den spezifischen Widerstand 52.5 Mikrohm/cm und den Temperaturkoeffizienten 0.00041. Feussner u. Lindeck (*Z. Instrumentenk.* **9**, (1889) 233). In absoluten elektromagnetischen Einheiten fand Niccolai:

bei	400°	300°	200°	100°	0°	—100°	—189°
	48200	48090	47195	45910	44645	43373	42198

β) *Mit Aluminium.* — Eine Legierung aus 54 T. Cu, 40 T. Zn und 6 T. einer Legierung aus je 2 g-At. Cu und Fe und je 1 g-At. Ni und Al kommt an Härte, Festigkeit und Bearbeitungsfähigkeit den besten Bronzen gleich. A. Jacobsen (*D. R.-P.* 166893 (1904)); Ruebel (*Am. P.* 864139 (1907); *Metall.* **5**, (1908) 40). Gefüge völlig gleichförmig mit nur

zwei Gemengteilen; Zugwiderstand 82 kg/qmm bei 3 % Dehnung. RUEBEL (*Ann. Gewerbe u. Bauw.* 59, 9; *Chem. Ztg.* **30**, (1906), *Rep.* 243). Eine Legierung aus 54 T. Cu, 40 T. Zn und 6 T. einer Legierung aus je 2 g-At. Cu und Fe, 1 g-At. Al und bis zu 3 g-At. Ni ist feinkörnig, dicht beim Guß, von hoher Zugfestigkeit und Elastizität. A. JACOBSEN (*D. R-P.* 184717 (1905)); RUEBEL (*Am. P.* 864139 (1904); *Metall.* **4**, (1907) 822) Poliert nickelfarben, Bruch kupferrot; Zugwiderstand 75.7 kg/qmm; Dehnung 30 %. Widerstandsfähig gegen chemische Agentien. RUEBEL (*Ann. Gewerbe u. Bauw.* 59, 9; *Chem. Ztg.* **30**, (1906) *Rep.* 243).

γ) *Mit Mangan.* — *Manganneusilber.* — Die gelbliche Farbe einer Legierung aus 78.16 % Cu, 3.15 Fe, 5.90 Zn, 12 Mn wird durch 0.45 Ni weiß. PRIWOZNIK (mit PETERSON) (*Berg- u. hüttenm. Jahrb.* **40**; *Z. angew. Chem.* **1893**, 181). — Die erste, unter β) erwähnte Legierung wird härter, wenn man einen Teil des Cu durch 80 % Mn enthaltendes Eisenmangan ersetzt. Die Festigkeit steigt von 40 kg/qmm bei 5 % Eisenmangan auf 46.5 kg (32.5 % Dehnung), bei 10 % Eisenmangan auf 53 kg (25 % Dehnung); bei 15 % Eisenmangan fällt die Dehnung auf 1 % und wird die Legierung zu spröde. A. JACOBSEN (*D. R.-P.* 188068 (1904)).

e) *Mit Blei.* — Ein Neusilber aus 5 T. Cu, 4 Ni, 1 Fe, 1 Pb, 1 Sn ist silberähnlich, sehr hart, hämmer- und walzbar. TOUCAS (*Dingl.* **143**, 157; *J. B.* **1857**, 622).

Kupfer und Kobalt.

I. Kupferkobalt. — 1. Man schmilzt die Bestandteile im Tiegel unter einer Decke von B_2O_3 und Holzkohle, GUILLEMIN (*Compt. rend.* **101**, (1855) 433); im Magnesiatiegel im Kryptolofen unter Ueberleiten von N oder Wasserstoff, KONSTANTINOFF (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 771; *Rev. Mét.* **4**, (1907) 984); in trocknem H in elektrisch geheizten Porzellanröhren. SAHMEN (*Z. anorg. Chem.* **57**, (1908) 1). — 2. Elektrolytisch fällt mit Cu teilweise Co, wenn der Elektrolyt beim Arbeiten mit rotierender Anode auf je 0.25 g Metall 1 ccm konz. H_2SO_4 oder 10 ccm H_3PO_4, D. 1.085, und 50 ccm 10 %ige Lsg. von Na_2HPO_4 enthält. ASHBROOK (*J. Am. Chem. Soc.* **26**, (1904) 1286).

Bestimmte chemische Verbb. existieren nicht wie die Erstarrungskurve, KONSTANTINOFF, SAHMEN, das magnetische Verhalten, GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 405) beweist. — Die Erstarrungskurve hat vier Zweige, der erste steigt bei 0 bis 6.5 At.-% Co von 1084° bis 1105°, der zweite bis 30 At.-% Co steil bis 1370°, der dritte verläuft horizontal bis 75 At.-% Co und der vierte steigt bis 100 % Co von 1370° bis 1505°. Man hat also erst feste Lsgg. von Co in Cu von verschiedener Konzentration, dann in zunehmendem Maße Beimischung von Kristallen der zweiten an Co reichen festen Lsg. und schließlich letztere allein. Die B. der beiden flüssigen Phasen bei 1105° und 1370° kann man gut sehen, wenn man eine 50 %ige Legierung im Graphittiegel schmilzt. Sie trennt sich dann in eine untere Schicht von Cu und eine obere von Kobalt. KONSTANTINOFF. Die Kobaltdendriten erinnern an γ-Eisen. KURNAKOFF u. ŽEMCŽUŽNY (*J. russ. phys Ges.* **1906**; *Z. anorg. Chem.* **54**, (1907) 155). Die gesättigten Mischkristalle mit 95.5 % und 10 % Cu sind bei 1100° mit der Schmelze im Gleichgewicht. Die beiden Mischkristalle gehören jedenfalls e i n e r Mischungsreihe, die eine Lücke aufweist, an. Die Kurve der thermoelektromotorischen Kräfte (siehe weiter unten) gibt bei 97 % Cu ein Maximum, das dem einen gesättigten Mischkristall entspricht. SAHMEN. Die Existenz des gesättigten Mischkristalls mit 95 % Cu wird durch den Verlauf der Leitfähigkeitskurve bestätigt. GUERTLER.

Farbe: Die Bruchfläche der Legierungen mit 15 % und mehr Cu ist rot, weil beim Brechen nur die weniger widerstandsfähigen kupferreichen Kristalle zerrissen werden, die Schliffläche aber noch bei größerem Gehalt an Cu grau, erst bei 40 % Cu schwach rötlich, dann immer mehr kupferfarben, SAHMEN, ausgesprochen rot bei 50 % Kupfer. GUILLEMIN. *Härte* der an Cu reichen Mischkristalle 3, der an Co reichen 4. SAHMEN. Das *Gefüge* ist (z. B. bei 20 % Co) fein kristallinisch-körnig; Erwärmen mit 50 %ig. H_2SO_4 gibt auf den Schliffen ein hellrotes unregelmäßiges Netzwerk, das braunrote Felder umschließt, und in

diesen matt geätzten Feldern kleinere graue glänzende Körner einer kobaltreichen Legierung. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamb. u. Lpz.* 1894, 127). Die Legierungen haben feinen seidigen Bruch, lassen sich bei 1 % bis 6 % Co in der Wärme ebenso leicht schmieden, strecken und walzen wie Cu. Die Zähigkeit ist größer und nähert sich bei 5 % Co, ebenso wie ihre Dehnbarkeit, der des Eisens. Bruchfestigkeit bei 1 % bis 6 % Co 25 bis 36 kg/qmm bei Dehnungen von 28 % bis 15 %. GUILLEMIN. Nach dem Glühen dehnbar und hämmerbar. VALENCIENNES (*Compt. rend.* **70**, (1870) 607).

Knick- und Haltepunkte der Schmelzkurven (Mittel der bei Abkühlung und Erhitzung erhaltenen Werte) *nach* SAHMEN:

% Cu	100	99.5	98	96	95	90	80	70	60	50
Knickpunkte	1084	1088	1093					1363	1371	1384°
Haltepunkte				1108	1111	1108	1111	1106	1104	1104°

% Cu	40	30	20	10	5	0
Knickpunkte	1391	1431	1440	1460	1476	1493°
Haltepunkte	1103	1102	1100°			

— *Magnetisierbar* bei Zimmertemp. bis 99 % — 98.5 %, REICHARDT (*Ann. Phys.* [4] **6**, (1901) 832) — Cu. Die Magnetisierbarkeit verschwindet (bei heller Rotglut, REICHARDT) bei Temperaturen, die von 1115° bei 100 % Co auf 1050° bei 10 % Cu abfallen, dann bis 90 % Cu etwa konstant bleiben, bei 95 % Cu auf 950° sinken und schließlich bis 98 % Cu schnell fallen. Diese beiden Diskontinuitätssprünge in der Kurve der magnetischen Permeabilität entsprechen den Umwandlungen zweier gesättigter Mischkristalle. SAHMEN. Die Magnetisierbarkeit der an Cu reichen Legierungen ist vielleicht durch die Ggw. eines an Co reichen gesättigten Mischkristalls bedingt. Die Temp., bei der die Magnetisierbarkeit des Co verloren geht, wird bei einem Mischkristall mit 5.2 % Cu um 30° erniedrigt. TAMMANN (*Z. physik. Chem.* **65**, (1908) 77).

Der spezifische *Widerstand* des reinen Cu steigt durch Zusatz von 0 % bis 3.2 % Co sehr schnell an bis 9.5 Mikrohm cm/qcm (bei 5 Vol.-% Co ist ein scharfer Knick, GUERTLER) und nimmt dann langsam zu; dem ersten Wendepunkt entspricht ein Minimum des Temperaturkoeffizienten von + 0.00077 und ein Maximum der Thermokraft mit 33 Mikrovolt für 1° Temperaturunterschied (gegen Cu). Bei wachsendem Zusatz von Cu zu Co muß zwischen 0 % und 10 % Cu der spezifische Widerstand ein Maximum, die Thermokraft ein Minimum erreichen und der rasche Abfall des Temperaturkoeffizienten sich verlangsamen. Im einzelnen ist im Mittel aus verschiedenen auf 160° erhitzten Proben (von 46.6 % Co ab aus einer nicht erhitzten Probe in Stabform; unter 46.6 % Drahtform):

% Co	0	1.5	1.9	3.1	4.1	3.1
Spez. Widerstand bei 20° in Mikrohm cm/qcm	1.672	6.76	8.80	9.45	9.45	8.63
Temp.-Koeffizient	0.00445	0.001084	0.000859	0.000768	0.000771	0.000820
Thermokraft für 1° gegen Cu		30.8	32.1	33.0	32.1	32.8

% Co	6.7	13.9	23.6	34.4	46.6	59.4
Spez. Widerstand bei 20° in Mikrohm cm/qcm	10.02	10.72	11.43	12.10	11.34	12.92
Temp.-Koeffizient	0.000801	0.000776	0.000817	0.000936	0.00132	0.00143
Thermokraft für 1° gegen Cu	31.5	29.1	26.5	25.9	20.8	19.4

% Co	70.3	80.5	90.4	99.8	
Spez. Widerstand bei 20° in Mikrohm cm/qcm	14.79	16.57	24.30	9.73	
Temp.-Koeffizient	0.00150	0.00166	0.00167	0.00326	
Thermokraft für 1° gegen Cu	18.5	17.6	16.7	26.8	$\times 10^{-6}$ V.

Für geringe Mengen Co ist sein Einfluß auf das Cu ebenso groß wie der des Mn und etwa dreimal so groß wie der des Ni. REICHARDT (*Ann. Phys.* [4] **6**, (1901) 842).

Die Legierung mit 5 % Co oxydiert sich an der Luft nicht. GUILLEMIN. — Die Legierung mit 1 % bis 2 % Co ist vielleicht für Thermosäulen verwendbar. REICHARDT.

Ein in der spanischen Provinz Leon vorkommendes schwarzes Kupfererz enthält Co_2O_3. H. RÖSSLER (*Dingl.* **267**, (1888) 518).

II. Kupfer, Kobalt und Stickstoff. A. *Kobalticuprinitrit.* — Durch Umsetzung von Natriumkobaltinitrit mit Cuprisalzen entsteht eine grüne Verbindung. ROSENHEIM u. KOPPEL (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 49).

B. *Kobaltonitrat-Cuprioxyd.* $Co(NO_3)_2,3CuO,3H_2O$. — Ist als Hexolsalz $Cu_2(OH)_4Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot OH}{\cdot OH}CO(NO_3)_2$ aufzufassen. A. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4445). — Entsteht wie $CoCl_2,3CuO,4H_2O$ (IV, a). — Grüne monokline Blättchen, untermischt mit hexagonalen, oft zu Sternen vereinigt. Isomorph mit $4CuO,N_2O_5,3H_2O$. — Blaues $Cu(OH)_2$ gibt mit sd. Lsg. von $Co(NO_3)_2$ ein graues basisches Nitrat in sechsstrahligen Sternchen. MAILHE (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 377; *Bull. soc. chim.* [3] **27**, (1902) 174). Isomorph mit Gerhardtit und den entsprechenden Doppelsalzen des Cu mit Mn, Zn, Cd, Nickel. A. WERNER.

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.		
CoO	15.8	15.5	15.5	15.6
N_2O_5	22.7	21.4	21.4	21.2
CuO	50	49.6	49.5	49.5

Im Bull. soc. chim. findet MAILHE 14.5 [wohl Druckfehler] CoO, 21.4 N_2O_5, 49.3 CuO und berechnet 15.7 CoO, 22.6 N_2O_5, 49.6 CuO.

III. Kupfer, Kobalt und Schwefel. A. *Kobalticuprisulfid.* Co_2S_3,CuS. — Der *Carrollit*, dem GROTH (*Tabell. Uebers.* **1898**, 30) die Formel $Cu(CoS_2)_2$ gibt, kristallisiert selten in regulären Oktaedern, kommt meist derb vor. Licht stahlgrau, metallglänzend. D. 4.85. Härte 5.5. FABER (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **13**, (1852) 418). — Hat 37.25 % bis 38.70 % Co, 17.48 bis 19.18 Cu, 40.94 bis 41.93 S (ber. 38.00, 20.52, 41.48), neben 1.54 bis 1.70 Ni, 0.46 bis 1.55 Fe, Arsen in Spuren. SMITH u. BRUSH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **16**, (1853) 367); GENTH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [2] **33**, (1857) 418).

B. *Kobalticuprisulfit-Ammoniak.* $Co_2(SO_3)_3,CuSO_3,8NH_3$. *Bzw. Disulfitotetramminkobaltsaures Kupfer* $[Co(SO_3)_2(NH_3)_4]_2Cu$. — Man versetzt in konz. Lsgg. $NH_4Co(SO_3)_2,4NH_3$ mit $CuSO_4$. — Hellgrüne Blätter, die durch Zers. der Lsg. verunreinigt sind. A. WERNER u. GRÜGER (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 423).

C. *Kobaltosulfat-Cuprioxyd.* a) $CoSO_4,24CuO,xH_2O$. — Aus $Cu(OH)_2$ und k. wss. $CoSO_4$ wie $7ZnSO_4,24CuO$ (S. 1286). — Blaue Flocken. (Gef. auf 4 Mol. CuO 0.166 Mol. $CoSO_4$, ber. 0.166). RECOURA (*Compt. rend.* **132**, (1901) 1415).

b) $CoSO_4,3CuO,xH_2O$. — Aus $Cu(OH)_2$ und sd. wss. $CoSO_4$ wie das Zinksalz (S. 1286). — Blaßgrünliche Flocken. (Gef. auf 4 Mol. CuO 1.334 Mol. $CoSO_4$, ber. 1.333). RECOURA.

c) $CoSO_4,2CuO,6H_2O$. — B. und Eigenschaften wie beim Nickelsalz (S. 1367), mit dem es isomorph ist. Bei 1/10 Mol. $CoSO_4$ dauert die B. mehr als 30 Stdn. MAILHE (*Ann. Chim. Phys.* [7] **27**, (1902) 391).

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.	
CoO	17.8	18	17.7
SO_3	19	20	20.2
CuO	37.5	37.4	38

d) $2CoSO_4,3CuO,12H_2O$. — Ist als Hexolsalz $Cu_2(OH)_4Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot OH}{\cdot OH}Co(SO_4)_2Co,7H_2O$ aufzufassen. A. WERNER. — 1. B. und Eigenschaften wie beim isomorphen Nickelsalz (S. 1367). — 2. Beim Kochen von $4CuO,H_2O$ mit der Lsg. von $CoSO_4$ entstehen kastanienbraune hexagonale stark doppelbrechende Tafeln. — In Lsgg., die zwischen 15 g und 1 Mol. CoO in 1 l enthalten, bildet sich ein kastanienbraunes Gemenge, das erst für $3CoSO_4,5CuO,16H_2O$ angesehen wurde. $Cu(OH)_2$ gibt einen amorphen violetten Nd. MAILHE.

	Berechnet.	Mailhe. Gefunden. nach (1)		(2)
CoO	19.6	19.3	19.5	18.0
SO_3	20.9	20.5	21.1	21.2
CuO	31.2	31.8	31.6	31.0

Zu (2): (*Bull. soc. chim.* [3] 27, (1902) 174) berechnet Mailhe 18.3 CoO, 21.3 SO_3, 31.5 CuO.

D. *Kobaltocuprisulfate.* a) *Allgemeines.* — $CoSO_4$ gibt, wie $FeSO_4$, mit $CuSO_4$ monokline rote kobaltreiche und trikline blaue kobaltarme *Mischkristalle.* Retgers (*Z. physik. Chem.* 15, (1894) 566). Bei vorwiegendem $CoSO_4$ erhält man monokline Kristalle mit 7 Mol. H_2O auf 1 Mol. SO_3. Mitscherlich. Das Gemenge von $CoSO_4$ und $CuSO_4$ gibt bei gleichen Teilen eine Reihe dunkelblauer Kristalle in der Form des $CuSO_4,5H_2O$ und erst bei bedeutend vorwiegendem $CoSO_4$ rote in der Form des $CoSO_4.7H_2O$. Wohlwill (*Isomorphe Misch. selens. Salze, Göttingen* 1860, 50). Die Mischung gleicher Vol. der k. gesättigten Lsgg. von $CoCl_2$ und $CuSO_4$ gibt bei freiwilliger Verdunstung zuerst fast weinrote große Kristalle, die der Hauptsache nach Sulfate der beiden Metalle sind, aber mit Beimischung beträchtlicher Mengen von Chloriden. Brügelmann (*Ber.* 15, (1882) 1840).

b) $(Co,Cu)(SO_4)_2,7H_2O$. — Man verfährt wie beim Nickelsalz (S. 1368). — Monoklin prismatisch. a : b : c = 1.1795 : 1 : 1.5001; β = 105°27'. Kombination von m{110}, und c{001}, untergeordnet q{011}, ξ{12$\bar{1}$}. (110):($\bar{1}$10) = *82°40'; (110):(001) = *79°52'; (011) : (001) = *55°20'; (011) : (110) = 44°8'; (011) : ($\bar{1}$10) = 58°50'; ($\bar{1}$21) : (001) = 78°7'; (12$\bar{1}$) : (110) = 27°57'; (12$\bar{1}$) : (011) = 51°24'. Stark dichroïtisch: durch c braungelb, durch m violett. Dufet (*Bull. soc. franç. minér.* **11**, (1888) 219). Lecoq de Boisbaudran (*Bull. soc. franç. minér.* **11**, (1888) 250; **12**, (1889) 55; *C.-B.* **1890**, I, 374). Würfelähnlich, ungemein stark trichroitisch: durch das eine Flächenpaar orange mit rotem Stich, durch das zweite rot mit violettem Stich, durch das dritte gemischt violett-gelb. Jannettaz (*Bull. soc. franç. minér.* **6**, 2; *J. B.* **1884**, 431). — Gef. 20.7 % $CuSO_4$, 44.8 % H_2O. Dufet.

c) $2CoSO_4,CuSO_4,xH_2O$. α) *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Man verfährt wie bei $2FeSO_4$, $CuSO_4,3H_2O$ (S. 1341). — Rosafarbene kleine Kristalle. (Gef. 22.10 % Co, 13.03 Cu, 54.18 SO_4, Co : Cu : SO_4 : H_2O = 37 : 20 : 56 : 59). Scott (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 567).

β) *Mit* 21 *Mol.* H_2O. — Man löst $CoSO_4$ in einer gesättigten Lsg. von $CuSO_4$ bei gewöhnlicher Temp. und läßt freiwillig verdunsten. Von Hauer (*Pogg.* **125**, 637; *J. B.* **1865**, 272). — Triklin. Kombination dreier Flächenpaare, deutbar {100}, {010}, {101} von kurzprismatischem Habitus. Die ersten beiden Winkel nähern sich den entsprechenden des $CuSO_4,5H_2O$. Mit dem entsprechenden Nickelsalze (S. 1368) isomorph. Brezina (*Pogg.* **125**, (1865) 638). Luftbeständig. Von Hauer. Winkel ähnlich wie bei b). Steinmetz.

	Berechnet von Jörgensen.		v. Hauer.
2CoO	150	17.70	17.85
CuO	79.5	9.38	8.79
$3SO_3$	240	28.32	28.33
$21H_2O$	378	44.60	
$2CoSO_4,CuSO_4,21H_2O$	847.5	100.00	

γ) *Mit* 30 *Mol.* H_2O. — Monokline lange Säulen, sehr ähnlich denen des $FeSO_4,7H_2O$. Dunkelflaschengrün, im durchfallenden Lichte rosenrot. Ll. in W. (Gef. 14.82 % CoO, 7.50 CuO, 23.43 SO_3, 53.01 H_2O.) Liebig (*Schw.* **47**, (1826) 495).

d) $2(CoSO_4,CuSO_4),H_2SO_4$. — Durch Erhitzen der Lsgg. der Bestandteile in möglichst wenig W. mit einem großen Ueberschuß von konz. H_2SO_4 auf 200°. — Rosenfarben. Étard (*Compt. rend.* **87**, (1878) 602).

e) *Mischkristalle von* $(NH_4)_2SO_4,CoSO_4$ *und* $CuSO_4$. — $2(NH_4)_2SO_4,CoSO_4,CuSO_4,12H_2O$ entsteht bei freiwilligem Verdunsten der gemischten Lsgg. Violettrot; verliert bei 200° sämtliches H_2O unter Blaufärbung, die bei Zusatz von W. unter starker Erwärmung wieder verschwindet. — Ziemlich ll. in sd. W. Die konz. wss. Lsg. nimmt beim Erhitzen eine

prächtig dunkel blauviolette Färbung an, die beim Erkalten jedoch wieder verschwindet. Bei längerem Kochen der Lsg. fällt ein sehr schwerlösliches basisches Salz nieder. (Gef. 13.05 % $(NH_4)_2O$, 9.41 CoO, 9.95 CuO, 40.31 SO_3, 27.17 H_2O, ber. 13.09; 9.44; 10.01; 40.28; 27.18.) VOHL.

IV. Kupfer, Kobalt und Halogene. a) *Kobaltochlorid-Cuprioxyd.* $CoCl_2$, $3CuO,4H_2O$. — Ist als Hexolsalz $Cu_2(OH)_4Cu{\cdot OH \atop \cdot OH}CoCl_2,H_2O$ aufzufassen. A. WERNER. — Durch Einw. von $4CuO,H_2O$ auf $CoCl_2$-Lsg. von mittlerer Konz., schnell beim Kochen. $Cu(OH)_2$ gibt einen amorphen Nd. von derselben Zus., schwarzes CuO bei fortgesetztem Kochen einen grauen kristallinischen Nd. — Grünes mit dem Nickelsalz (S. 1369) isomorphes Pulver. W. zers. nicht. MAILHE (*Ann. Chim. Phys.* [7] 27, (1902) 377).

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.	
Co	13.4	13.8	13.7
Cl	16.1	16	16.1
CuO	53.9	53.5	53.6

b) *Kobaltobromid Cuprioxyd.* $CoBr_2.3CuO,4H_2O$. — Konstitution wie bei a). WERNER. — Entsteht wie a). — Grüne hexagonale, oft zu sechsstrahligen Sternen vereinigte Blättchen. Isomorph mit dem Zinksalz (S. 1289). MAILHE.

	Berechnet.	MAILHE. Gefunden.	
Co	11.2	11.3	11.5
Br	30.3	30.1	30.1
CuO	45.2	45.8	45.3

V. Kupfer, Kobalt und Kohlenstoff. A. *Cupridinitrodiamminkobaltioxalat.* $[(NO_2)_2.Co(NH_3)_2.C_2O_4]_2Cu$. — Aus kalt gesättigter Lsg. des Ammoniumsalzes fällt nicht zu viel $CuSO_4$ nahezu vollständig das Salz als rotbraunen Nd. von rhombischen Prismen. In überschüssigem $CuSO_4$ löslich. JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 443).

B. *Kobaltkupfercyanide.* a) *Kobaltocuprocyanid.* — 3KCN,CuCN gibt mit Kobaltosalzen blaß braunrote käsige Flocken. GMELIN. Vgl. d).

b) *Kobaltokobalticupricyanid.* $Co_6Cu_3(CN)_{22},4H_2O$. — Man fällt wss. $KH_2Co_3(CN)_{11},H_2O$ mit $CuSO_4$, wäscht den grünlichblauen flockigen Nd. mit W. und trocknet in der Luftleere. — Smaragdgrünes glänzendes Pulver. JACKSON u. COMEY (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 276).

	Berechnet.	JACKSON u. COMEY. Gefunden.
Co	29.80	29.29
Cu	16.01	16.26
C	22.22	22.39
H	0.67	1.08

c) *Kobalticuprocyanid.* — Durch Fällung der Lsg. von CuCl mit 3KCN, $Co(CN)_3$ als schwach gelber Nd. Unl. in Säuren und k. wss. NH_3. L. in h. verd. NH_3. Durch HNO_3 langsam zu d) oxydiert. KOH zers. in der Kälte teilweise, beim Erhitzen vollständig. E. H. MILLER u. MATHEWS (*J. Am. Chem. Soc.* **22**, (1908) 65). [Analysen fehlen.]

d) *Kobalticupricyanid.* $Co_2Cu_3(CN)_{12},7H_2O$. — Man fällt wss. $CuSO_4$ mit $3KCN,Co(CN)_3$. — Hellbrauner amorpher (himmelblauer, GMELIN, türkisblauer, [bei welchem Gehalt an H_2O? P.] E. H. MILLER u. MATHEWS) Nd. Bei 240° gehen 12.94 % (etwas mehr als 5 Mol.) H_2O fort. Unl. in W. und Säuren, l. in wss. NH_3 blau. ZWENGER (*Ann.* 62, (1847) 157). KOH färbt grün, dann dunkler und gibt schließlich Cuprioxyd. E. H. MILLER u. MATHEWS. Bildet, wie das entsprechende Eisensalz, eine halbdurchlässige Membran. WALDEN (*Z. physik. Chem.* **10**, (1892) 699).

C. *Kobalticupricyanid-Ammoniak.* $Co_2Cu_3(CN)_{12},4NH_3,5H_2O$. — Man läßt die Lsg. von B, d) in wss. NH_3 langsam verdunsten oder fällt durch A. —

Lasurblaue kleine glänzende vierseitige Prismen mit achtflächiger Zuspitzung oder viel heller blaues wenig kristallinisches Pulver. NH_3 geht an der Luft und bei 100° fort. Unl. in Wasser. Säuren scheiden das B, d) aus, ebenso KOH unter Entw. von NH_3 und Fällung von CuO. ZWENGER.

	Berechnet von GMELIN.		ZWENGER. Gefunden.
2Co + 3Cu	154.8	39.57	39.05
12C	144	18.50	18.26
22H	22	2.83	3.16

D. *Kobaltcuprirhodanid.* — Mischkristalle entstehen schwieriger als die des Zinkcuprirhodanids. BEHRENS (*Rev. trav. chim. Pays-Bas* **10**, (1891) 59).

E. *Kobalticuprichlorid-Aethylendiamine.* a) $CoCl_3,CuCl_2,3C_2H_4(NH_2)_2,H_2O$. Durch Verdunsten einer wss. Lsg. gleicher Teile $CuCl_2,2H_2O$ und $CoCl_3,3C_2H_4(NH_2)_2,3H_2O$. — Gelbbraune große Tafeln. Verliert über H_2SO_4 nicht an Gewicht, bei 112° das W. völlig und wird matt und undurchsichtig. Swl. in Ggw. von HCl, die es als gelben kristallinischen Nd. abscheidet. KURNAKOFF (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 225).

	Berechnet.	KURNAKOFF. Gefunden.			
Co	11.86			11.91	
Cu	12.66	12.85		13.05	
Cl	35.68				35.91
H_2O	3.62	3.49	3.75	3.76	3.67

b) $2CoCl_3,CuCl_2,6C_2H_4(NH_2)_2,2H_2O$. — Durch Verdunsten einer Lsg. gleicher molekularer Mengen von $CuCl_2$ und $CoCl_3,3C_2H_4(NH_2)_2$. — Gelbbraune prismatische Kristalle. (Gef. 7.62% Cu, 4.41 H_2O; ber. 7.32, 4.18). KURNAKOFF.

VI. Kalium, Kobalt und Kupfer. a) *Mischkristalle von $K_2SO_4,CoSO_4$ und $CuSO_4$.* — $2K_2SO_4,CoSO_4,CuSO_4,12H_2O$ wird wie III, D) erhalten. Schmilzt noch unter Rotglut zu einer dunkelblauen Fl., die zu einer violetten M. erstarrt, die sich in W. unter bedeutender Wärmeentwicklung löst und beim Erkalten das ursprüngliche Salz wieder liefert. Gef. 21.45% K_2O, 8.53 CoO, 9.02 CuO, 36.45 SO_3, 24.56 H_2O (ber. 21.40, 8.54, 9.05, 36.43, 24.58). VOHL.

b) *Kaliumkobaltocuprocyanid.* $K_3CoCu(CN)_6$. — Entsteht wie das Nickelsalz (S. 1369) in sechsseitigen Blättchen, neben denen immer blaßgelbe monokline Kristalle von $Co(CN)_3$ vorhanden sind. STRAUS (*Z. anorg. Chem.* **9**, (1895) 17).

VII. Kupfer, Kobalt und die übrigen Metalle. A. *Aluminium, Kobalt und Kupfer.* — *Sonnenbronze* besteht aus 40 bis 30 T. Cu, 60 bis 40 Co, 10 Al. (*Metallarb.*; *Dingl.* 282, (1891) 72).

B. *Silicium, Kobalt und Kupfer.* *Silicofluoride.* — $CuSiFl_6,6H_2O$ und $CoSiFl_6,6H_2O$ sind begrenzt mischbar; die Mischkristalle von der Form des Cuprisalzes enthalten bis 10% Kobaltosalz, die von der Form des Kobaltosalzes bis 70% Cuprisalz. GOSSNER (*Ber.* **40**, (1907) 2373).

C. *Zink, Kobalt und Kupfer.* a) *Kobaltmessing.* — Ein Zusatz von 3% Co zu Messing mit 30% Zn macht das Gefüge kristallinisch-körnig mit einer Korngröße von 50 bis 70 μ. Wird der Gehalt an Co auf 5% vermehrt, so bleiben Farbe und Härte unverändert, die Biegsamkeit wird stark vermindert und das Gefüge stark regellos kristallinisch, sodaß auf Schliffen, die mit H_2SO_4 geätzt sind, als vorherrschender Gemengteil grauliche eckige Körner und Kreuzchen von 10 bis 30 μ, regellos in einer wenig angegriffenen gelben M. verstreut, erscheinen. Aehnelt an Feinheit des Gefüges, Steifheit, Festigkeit und Streckbarkeit dem Deltametall. Ist, noch bei 3% Co, magnetisierbar; verliert den Magnetismus bei heller Rotglut. H. BEHRENS.

b) *Mischkristalle von $K_2SO_4,MgSO_4,ZnSO_4,CoSO_4$ und $CuSO_4$.* — $4K_2SO_4,MgSO_4,ZnSO_4,CoSO_4,CuSO_4,24H_2O$ entsteht aus 1 Mol. VI, a) und 1 Mol. $2K_2SO_4,MgSO_4,ZnSO_4,12H_2O$ in großen rosaroten Säulen und Tafeln von der Form des $K_2SO_4,MgSO_4,6H_2O$. Gef. 21.35% K_2O, 2.31 MgO, 4.70 ZnO, 4.49 CoO, 4.72 CuO, 36.29 SO_3, 26.14 H_2O, genau der obigen Formel entsprechend. VOHL.

D. *Zinn, Kobalt und Kupfer.* — Violette Kobaltbronze nach Cl. Winkler bei R. Wagner (*Dingl.* **190**, (1868) 252).

E. *Eisen, Kobalt und Kupfer.* a) *Allein.* — *Metallin* besteht aus 30 % Cu, 35 Co, 10 Fe, 25 Al. (*Metallarb.; Dingl.* **282**, (1891) 72).

b) *Mangan, Eisen, Kobalt und Kupfer.* $(MnO,CoO,CuO)(Mn_2O_3,Fe_2O_3),2H_2O$. — Als *Rabdionit* in schwarzen weichen abfärbenden Stäbchen. D. 2.80. Gef. 14.00 % CuO, 5.10 CoO, 45.00 Fe_2O_3, 13.00 (14) Mn_2O_3, 7.61 MnO, 1.40 Al_2O_3, 13.50 H_2O. Von Kobell. *Sitzungsber. Bayr. Akad.* **1870**, I, 46; *J. prakt. Chem.* [2] **1**, 423; *C.-B.* **1870**, 392).

c) *Eisenkobaltkupferarsenid.* — Findet sich kristallisiert in *Kobaltspeisen*, namentlich auf Blaufarbewerken. Teils lange, wahrscheinlich rhombische Prismen (gef. 5.78 % Fe, 50.21 Co, 7.33 Cu, 35.19 As, 0.82 S, Gurlt (*Pogg.* **50**, (1840) 513)), teils in großen metallglänzenden Tafeln, die in einer kristallischen Masse liegen (gef. 23.15 % Fe, 31.35 Co, 8.9 Cu, 35.2 As, 0.5 S, Scheerer). Grau, von rötlichweißem Bruch. D. 7.8 bis 8.2. — Mit dem vorigen kommen auch reguläre, nach einer Richtung festgewachsene Oktaeder vor (gef. 34.11 % Fe, 42.01 Co, 7.66 Cu, 15.16 As, 1.84 S, Gurlt). Schwarzbraun, von silberweißem Bruch. Spröde. D. 8,2. S. Gurlt (*Pyrogene Min.*, *Freiberg* **1857**, 37).

F. *Nickel, Kobalt und Kupfer.* a) *Nickelkobaltocuprosulfid.* $(Ni,Co,Cu)_4S_5$. — Der *Sychnodymit* kristallisiert kubisch; Formen: {100}, {111}, {110}, {211}, {311}. Polysynthetische Zwillingslamellen nach {111}. Dunkelstahlgrau, metallglänzend. D. 4.758. Gef. 3.7 bis 5.7 % Ni, 26.8 bis 35.8 Co, 17.2 bis 23.5 Cu, 39.3 bis 40.6 Schwefel. Laspeyres (*Z. Kryst.* **19**, (1886) 19). Vgl. a. Stahl (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 58, (1899) 182). — Der *Linneït* (S. 584) enthält bis 3.6 % Cu, der von Bastnäs ausnahmsweise 14.4 %.

b) *Nickelkokaltkupferarsenide.* α) $(Ni,Co,Cu)_4As$. — *Ledouxit* mit 70.8 % Cu, 6.4 Co und einer Spur Ni. Dem Algodonit ähnlich. D. 8.07. J. W. Richards (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **11**, (1901) 457).

β) $(Ni,Co,Cu)_3As$. — *Mohawkit* ist Cu_3As mit isomorpher Vertretung des Cu durch Ni und Co. Hexagonal-holoedrisch, meist feinkörnige, zuweilen kompakte Massen, die auf frischer Fläche grau mit schwarzgelbem Ton sind, aber leicht, zuletzt dunkelpurpurn, anlaufen. Sehr spröde. $D.^{21}$ 8.07. Härte etwa 3.5. Gibt im geschlossenen Rohr kein Sublimat von As, schmilzt bei Kirschrotglut und färbt das Glas nach einiger Zeit blau. Gibt auf Kohle vor dem Lötrohr mit Borax zuerst die Rk. auf Co, dann auf Ni und Cu. Sd. W. färbt messinggelb. L. in sd. konz. HNO_3 zu einer erst grünen, dann schmutzig blauen Lsg. HCl wirkt nicht. Gef. als Mittel aus 4 Bestt. 7.03 % Ni, 2.20 Co, 61.67 Cu, 28.85 As, Fe in Spuren. G. A. Koenig (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **10**, (1900) 440).

γ) $(Ni,Co,Cu)_2As$. — Der *Keweenawit* ($(Ni,Cu)_2As$, S. 1371)) enthält häufiger Co. — Erhitzt man Feilspäne einer Legierung aus 74 % Cu, 21 Ni, 5 Co mit As-Dämpfen auf die bei Domeykit (S. 1224, oben) beschriebene Art, so erhält man eine Kruste von dicken Tafeln mit Pyramiden, die (Ni,Co,Cu) : As = 2.655 : 1 ergibt, und darunter eine lose hellgraue glänzende kristallinische M. mit dem Atomverhältnis 1.88 bzw. 2 : 1. Nach 27 stündiger geringer Erhitzung wird eine feinkörnige 1 mm dicke Kruste mit rechtwinklig an kurzem Stiele aufgesetzten Blättchen von Mohawkit erhalten. G. A. Koenig (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **14**, (1903) 410); *Z. Kryst.* **38**, (1903) 529; *C.-B.* **1904**, I, 966).

c) *Zink, Nickel, Kobalt und Kupfer.* — Englisches Neusilber ist kobalthaltig. Smith bei Bischoff (*Das Kupfer*).

d) *Blei, Nickel, Kobalt und Kupfer.* — *Letternmetall* aus 100 T. Pb, 30 Sb, 20 Sn, 8 Ni, 8 Cu, 5 Co, 2 Bi bei Besley (*Bischoff*, 315).

e) *Eisen, Nickel, Kobalt und Kupfer.* α) $(Fe,Ni,Co,Cu)S,CoS_2$. — *Linnaït* aus Chiapas (Mexiko) hat 3.32 % Fe, 17.15 Ni, 29.64 Co, 5.32 Cu, 44.31 S neben 0.53 Au, 0.13 Ag, 0.43 Gangart. Collins (*Miner. Mag.* **13**, 356; *Z. Kryst.* **41**, (1905) 425).

β) *Mit Mg und Sn.* — Eine Legierung aus 44 % Cu, 3 Co, 20 Ni, 7 Fe, 25 Sn, 1 Mg ist sehr wenig oxydabel, sehr politurfähig und wird durch verd. HCl nicht angegriffen. Parnacott (*Engl. P.* 23950 (1895)).

Franz Peters.

Ergänzungen und Berichtigungen.

NICKEL.

A. *Geschichte.* — Zu S. 1, Z. 11 v. u. — Lies des Ni statt das Ni.

B. *Vorkommen.* I. *In Meteoriten.* — Zu S. 2, Z. 3 v. o. — Admire, KENNETH S. HOWARD (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 23, 379; *C.-B.* **1907**, IIa, 354).

Zu S. 2, Z. 4 v. o. — Ainsworth, EDWIN E. HOWELL (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 25, 105; *C.-B.* **1908**, I, 1209).

Zu S. 3, Z. 3 v. o. — Bishopsville, E. T. ALLEN, FRED. EUGENE WRIGHT u. J. K. CLEMENT (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 22, 385; *C.-B.* **1907**, Ia, 750).

Zu S. 3, Z. 37 v. o. — Cañon Diablo, W. TASSIN (*Proc. U. St. Nat. Mus.* **31**, 573; *N. Jahrb. Miner.* **1908**, II, 9 u. 183; *C.-B.* **1908**, II, 1205; **1909**, Ia, 316).

Zu S. 3, Z. 8 v. u. — St. Christophe-la-Chartreuse bei Rocheservière (Vendée), A. LACROIX (*N. Jahrb. Miner.* **1908**, II, 178; *C.-B.* **1909**, Ia, 316).

Zu S. 4, Z. 22 v. o. — Damaraland, W. FRAENKEL u. G. TAMMANN (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 416; *C.-B.* **1909**, Ia, 345).

Zu S. 4, Z. 18 v. u. — El Inca, F. RINNE u. H. E. BOEKE (*N. Jahrb. Miner. Festband.* **1907**, 227; *C.-B.* **1908**, I, 984).

Zu S. 5, Z. 16 v. u. — Hendersonville (Nordkarolina), G. P. MERRILL (*N. Jahrb. Miner.* **1908**, II, 181; *C.-B.* **1909**, Ia, 316).

Zu S. 6, Z. 21 v. u. — Kesen, KOTORA JIMBO (*Beitr. Miner. Japan* **1906**, Nr. 2, 30; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 367; *C.-B.* **1907**, IIa, 630).

Zu S. 7, Z. 26 v. u. — St. Markus-Missionsstation (Transkei), E. COHEN (*Ann. South. Afr. Mus.* **5**, 1; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 369; *C.-B.* **1907**, IIa, 631).

Zu S. 8, Z. 11 v. o. — Mount Vernon, W. TASSIN (*Proc. U. St. Nat. Mus.* 28, 213; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, II, 203; *C.-B.* **1908**, I, 164).

Zu S. 9, Z. 13 v. u. — Roda, C. KLEIN (*Ber. Berl. Akad.* **1906**; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, II, 385; *C.-B.* **1908**, I, 1209).

Zu S. 9, Z. 13 v. u. — Rodeo, O. C. FARRINGTON (*Field Columbian Mus.*; *Geol. Ser.* **3**, [1] 1; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 362; *C.-B.* **1907**, II, 630).

Zu S. 10, Z. 20 v. u. — Shelbourne, O. C. FARRINGTON (*Field Columbian Mus.*; *Geol. Ser.* **3**, [2] 1; *N. Jahrb. Miner.* **1907**, I, 365; *C.-B.* **1907**, IIa, 631).

Zu S. 10, Z. 15 v. u. — Shirohagi, KOTORA JIMBO.

Zu S. 10, Z. 4 v. u. — South Bend, O. C. FARRINGTON.

Zu S. 12, Z. 12 v. o. — Williamstown, EDWIN E. HOWELL (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **25**, 49; *C.-B.* **1908**, I, 885).

Zu S. 12, Z. 17 v. o. — Yonōzu, KOTORA JIMBO.

II. *Sonstiges Vorkommen.* *a*) *Allgemeines.* — Zu S. 14, Z. 3 v. o. — Vorkommen von Ni unter den Prodd. von dem Vesuvausbruch April 1906: E. CASORIA (*Ann. Scuola di Agric. di Portici* 7, (1907). G. PARIS (*Giorn. Viticolt. Enol.* **14**, (1906), 169; *Staz. sperim. agrar. ital.* **41**, 321; *C.-B.* **1908**, II, 1287). — Bericht über Ursprung, geologische Be-

ziehungen und Zus. der Nickel- und Kupfererzlagerstätten von Sudbury (Ontario): A. E. Barlow (*Rep. Geol. Surv. Canada* **14**, 1; *Z. Kryst.* **43**, 619; *C.-B.* **1907**, IIa, 1111).

γ) Mineralien, in denen Ni als akzessorischer Bestandteil beobachtet worden ist. — Zu S. 16, Z. 3 v. u. — Im Haarkies und einem schraubenförmig gedrehten und längsgestreiften Mineral auf Lammrichs Kaul Fundgrube am Westerwald. K. Th. Liebe (*N. Jahrb. Miner.* **1871**, 840; *J. B.* **1871**, 1135).

C. *Technische Darstellung des Metalls und Reinigung.* I. *Allgemeines.* — Zu S. 17, Z. 17 v. u. — Gerösteter Kupfernickelstein u. dgl. wird zur Abscheidung von $CuSO_4$ mit schwacher H_2SO_4 ausgelaugt, worauf der Rückstand gegebenenfalls wiederholt mit starker H_2SO_4 geröstet und behufs weiterer Abscheidung von $CuSO_4$ mit schwacher H_2SO_4 ausgelaugt wird. Der hierbei verbleibende Rückstand wird mit HCl oder deren Aequivalenten erhitzt, um $CuCl_2$ zu erzeugen, das durch Auslaugen abgeschieden wird, während der Rückstand aus NiO besteht, welches auf gebräuchlichem Wege zu metallischem Ni reduziert wird. Bei dem Rösten mit starker H_2SO_4 kann man auch, insbesondere bei Verarbeitung von Röstgut mit 12 % bis 15 % Kupfergehalt, die Erhitzung des Rückstandes mit der starken H_2SO_4 bis zur Zers. der Sulfate des Cu und Ni durchführen und dann ebenfalls mit schwacher H_2SO_4 das CuO als Sulfat auslaugen. N. V. Hybinette (*D. R.-P.* 200372 (1905); *C.-B.* **1908**, II, 557). — Man röstet bei niederer Temp. so sulfatisierend, daß die Hauptmenge des Cu und auch vorhandenes Co in wasserlösliches Sulfat, die Hauptmenge des Fe in unl. Oxyd übergeführt wird und die Hauptmenge des Ni mit diesem als unl. Sulfid zurückbleibt. Dieser Rückstand wird ganz so verarbeitet, als ob man ein von Cu freies Nickelerz vor sich hätte, durch Erschmelzen eines Rohsteins, Konzentrieren desselben durch Wiederholen des Röstens und Steinschmelzens oder durch Verblasen im Konvertor bis zur Gewinnung eines Konzentrationssteines von etwa 75 % Ni Dieser Stein kann entweder unmittelbar elektrolysiert oder durch Totrösten und reduzierendes Schmelzen oder durch Verschmelzen mit Kalk und Kohle im elektrischen Ofen auf ein Rohnickel verarbeitet werden, das, wenn es Edelmetalle (vielfach Pt) enthält, noch elektrolysiert wird. Der bei der Elektrolyse des Konzentrationssteins oder des Rohnickels verbleibende Anodenrückstand wird auf Pt verarbeitet. W. Borchers u. F. Warlimont (*D. R.-P.* 200467 (1907); *C.-B.* **1908**, II, 557). — Kupfernickelstein oder Nickelkonzentrationsstein wird in der Lsg. eines Chlorids bei nicht zu hoher Temp. mit Cl behandelt, wobei unter Abscheidung von S die entsprechenden Metallchloride gebildet werden, worauf die geklärten Laugen elektrolytisch weiter behandelt werden. Auch kann der Stein in einer Lsg. von $CuCl_2$ in HCl und einem Alkali- oder Erdalkalichlorid als Anode dienen. E. Günther u. R. Franke (*D. R.-P.* 199554 (1906); *C.-B.* **1908**, II, 558).

Zu S. 17, Z. 17 v. u. — Temperaturmessungen im Betrieb der Nickelhütten: W. Woltmann u. Wl. Mostowitsch (*Metall.* 4, (1907) 799; *C.-B.* **1908**, I, 2213).

II. *Spezielle Methoden.* b) *Verfahren auf nassem Wege.* — Zu S. 19, Z. 9 v. o. — Zur Extraktion von Ni aus Nickelerzen oder gerösteten Lechen wird mit $MgCl_2$ gemischt, auf etwa 250° erhitzt und dann mit W. ausgelaugt, oder unter Druck in einer Lsg. von $MgCl_2$ digeriert. Die infolge der leichten Zersetzlichkeit des $MgCl_2$ in Oxychlorid und HCl erhaltene Lsg. von $NiCl_2$ wird auf Ni verarbeitet. The Metals Extraction Ltd. (*D. R.-P.* 187415 (1906); *C.-B.* **1907**, IIb, 1823).

Zu S. 19, Z. 25 v. o. — Um Ni neben Cu, Zn, Cd, Ag, Co und W aus kohlensauren oder oxydischen Erzen in Form von Hydroxyd zu gewinnen, benutzt man die Tatsache, daß die in Lsgg. von NH_3 oder Aminen gelösten Schwermetalloxyde bzw. Karbonate beim Erhitzen dieser Lsgg. jedes bei bestimmter Temp. ausfallen. Die Zers. wird in der Luftleere erleichtert. Die Reihenfolge des Ausfallens ist: 1) Zn; 2) Cd; 3) Co; 4) Ni; 5) Cu; 6) Ag. Denis Lance (*D. R.-P.* 188793 (1905); *C.-B.* **1907**, IIb, 1873). — Ni, Co und Mn enthaltende Rohlaugen, die von Fe, Al und As durch $CaCO_3$ und von Cu durch H_2S befreit sind, werden mit verd. Lsgg. von Aetzalkalien, BaO, SrO oder CaO, unter Umständen in Form von Kalkmilch, am besten heiß, nacheinander behandelt. Bei allmählichem Zusatze des Fällungsmittels fällt der Hauptsache nach zuerst Co, dann Ni und zuletzt Mn aus. G. Schreiber (*D. R.-P.* 203310 (1907); *C.-B.* **1908**, II, 1657).

Zu S. 19, Z. 23 v. u. — Verfahren zum Auslaugen von Ni, Cu, Ag, Au oder Pt aus deren Erzen durch B. des Lösungsmittels (HCl, Cl, KCN) während der Behandlung des Erzes: A. Seigle (*D. R.-P.* 196215 (1906); *C.-B.* **1908**, I, 1234). — Verfahren zur Aufarbeitung der bei der Elektrolyse von Kupfernickelstein abfallenden faulen Laugen: E. Günther u. R. Franke (*D. R.-P.* 200953 (1906); *C.-B.* **1908**, II, 742).

c) *Auf elektrischem Wege.* — Zu S. 19, Z. 4 v. u. — Ueber Verarbeitung von Abfällen aus der Blechverarbeitungsindustrie nach C. Richter (*Elektrochem. Z* **13**, 185; *C.-B.* **1907**, Ia, 594) vgl. S. 619. — Eine durch einen geringen Gehalt an Kohle und Si ausgezeichnete und daher direkt weiter verarbeitbare Nickelschmelze wird erhalten, indem

man in einem elektrischen Weichmetallofen mit zwei Elektroden in Reihe oder in einem Ofen mit einer einzigen Kohlenelektrode ein Gemisch von Nickelerz, einem oder mehreren geeigneten Zuschlägen bzw. Flußmitteln (Kalk, Ton oder Flußspat) und einer gewissen Menge schwefelfreier Kohle, die klein genug ist, damit die Schlacke noch eisenhaltig bleibt, behandelt, dergestalt, daß das NiO und nur ein Teil des Fe_2O_3 reduziert wird, unter welchen Umständen sich die Nickelschmelze nicht mit Kohle sättigen kann. Um Verluste an Ni zu vermeiden, wird das Erz im Schmelzraum sehr hoch um die Elektroden aufgehäuft. Société Électrometallurgique française (*D. R-P.* 182735 (1904); *C.-B.* **1907**, IIa, 1038).

D. *Darstellung im Laboratorium.* — Zu S. 23, Z. 27 v. o. — 11. Zur Darst. von pyrophorischem Ni empfiehlt es sich vom Oxalat auszugehen. Die wss. Lsg. der Oxalsäure wird in die neutrale oder saure Lsg. des auf 100° erhitzten Nickelsalzes gegossen, das kristallinische Oxalat mehrmals gewaschen und bis zur neutralen Rk. dekantiert, abgesaugt, bei 100° getrocknet und durch Erhitzen in H bis gegen 280° reduziert oder noch besser zuvörderst in einer Eisenschale durch Glühen in NiO umgewandelt. G. Grassi (*Gazz. chim. ital.* **36**, II, 505; *C.-B.* **1907**, Ia, 237). — 12. Man schmilzt von Co freies $Ni(NO_3)_2$ in einer Porzellanschale in seinem Kristallwasser und verwandelt es durch allmähliche Steigerung der Temp. unter beständigem Umrühren in NiO. Dieses wird in einem U-Rohre aus schwer schmelzbarem Glase im Salpeterbade bei etwa 500° mit H reduziert. Sobald die Reduktion sich verlangsamt, läßt man das Ni unter H erkalten, mischt das Pulver tüchtig durch und wiederholt die Reduktion. Dies geschieht so oft, bis B. von W. durch ein vorgelegtes mit $CaCl_2$ gefülltes Röhrchen nicht mehr nachgewiesen werden kann. W. Mayer u. V. Altmayer (*Ber.* **41**, 3066; *C.-B.* **1908**, II, 1238).

E. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 23, Z. 3 v. u. — Atomvolumen: 6, 7. Th. W. Richards (*Z. Elektrochem.* **13**, 519; *C.-B.* **1907**, IIb, 1143).

Zu S. 25, Z. 15 v. o. — F.: 1435° (für 99.95 %iges Nickel). G. K. Burgess (*Bull. Bur. Standards* **3**, (1907) 345; *C.-B.* **1908**, I, 341).

Zu S. 25, Z. 22 v. o. — H. Moissan (*Ann.* **351**, 511; *C.-B.* **1907**, Ib, 1243). — Zerstäubt schwer; das magnetische Feld erleichtert das Zerstäuben. G. Accolla (*Atti dei Linc.* [5] **17**, II, (1908) 643; *C.-B.* **1909**, Ia, 617).

Zu S. 25, Z. 29 v. o. — Mittlere Volumänderung durch 0.987 Atm. $\times 10^6$ zwischen 98.7 und 5×98.7 Atm.): 0.27. Th. W. Richards.

Zu S. 25, Z. 33 v. o. — Ausdehnung bei tiefen Temperaturen: F. Henning (*Ann. Phys.* [4] **22**, 631; *C.-B.* **1907**, Ib, 1564).

Zu S. 26, Z. 5 v. o. — Spez. Wärme zwischen —185° und +20°: 0.0918. P. Nordmeyer u. A. L. Bernoulli (*Ber. d. physik. Ges.* **5**, 175; *C.-B.* **1907**, IIa, 10). — Temperaturabhängigkeit der wahren spez. Wärme zwischen 0° und 300°: $c = 0.1028 + 0.0000941\ t$. W. Schlett (*Ann. Phys.* [4] **26**, 201; *C.-B.* **1908**, II, 150). — Maximale spez. Wärme: 0.1527 bei 361° bis 376°. Der vom Magnetismus herrührende Teil der spez. Wärme bei der Entmagnetisierungstemperatur berechnet sich aus magnetischen Daten zu 0.025, aus rein thermischen zu 0.027. P. Weiss u. P. N. Beck (*Arch. phys. nat.* [4] **25**, 529; *C.-B.* **1908**, II, 473).

Zu S. 26, Z. 25 v. u. — Aenderung des Emissionsvermögens mit der Temperatur: H. Rubens u. E. Hagen (*Ber. d. physik. Ges.* **6**, 710; *Physikal. Z.* **9**, (1908) 874; *C.-B.* **1909**, Ia, 126). — Untersuchung der optischen Eigenschaften von Films aus Nickel: Clarence A. Skinner u. A. Q. Tool (*Phil. Mag.* [6] **16**, (1908) 833; *C.-B.* **1909**, Ia, 334).

Zu S. 26, Z. 20 v. u. — G. D. Liveing u. J. Dewar (*Proc. Roy. Soc.* **43**, 430; *J. B.* **1888**, 436).

Zu S. 27, Z. 2 v. o. — Unter dem Einflusse der Magnetisierung kann der Elastizitätskoeffizient bis zu 15 %, der Torsionskoeffizient bis zu 7 % zunehmen. K. Honda u. T. Terada (*Phil. Mag.* [6] **13**, 36; *C.-B.* **1907**, Ia, 515).

Zu S. 27, Z. 27 v. o. — Der Grenzwert der Sättigungsmagnetisierung beträgt für Ni bei gewöhnlicher Temp. 497 Gauß (mit einem Fehler von 0.5 %). P. Weiss (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1155; *C.-B.* **1908**, I, 512).

Zu S. 28, Z. 25 v. o. — Wrkg. von Zug auf die Magnetisierung und die reziproken Beziehungen der Magnetisierung auf die Veränderung der elastischen Konstanten: K. Honda u. T. Terada (*Phil. Mag.* [6] **14**, 65; *C.-B.* **1907**, II a, 1144). — Superposition von mechanischen Schwingungen (elektrischen Wellen) und Magnetisierung und umgekehrt: J. Russell (*Phil. Mag.* [6] **14**, 468; *C.-B.* **1907**, II b, 1578).

Zu S. 28, Z. 14 v. u. — Nach A. Battelli (*Wied. Ann. Beibl.* **12**, 589; *J. B.* **1888**, I, 373) läßt sich für die Widerstandsänderung von Ni bei der Temperaturerhöhung die Formel $v = at + bt^2$ aufstellen, wenn zwischen 0° und 220° a = 0.003981, b = —0.0000022, zwischen 230° und 360° a = 0.004352, b = —0.0000018, zwischen 380° und 410° a = 0.003322, b = —0.0000012 ist. Der Widerstand bei t = 0° ist 2.312. Den Unregelmäßigkeiten der Widerstandsänderung gehen solche im thermoelektrischen Verhalten parallel; die thermoelektrische Kraft zeigt Sprungstellen bei 210° bis 240° und bei 360° bis 385°. A. Battelli. — Das Verhältnis der spez. elektrischen Widerstände bei +400° und —189° ist für Ni > 26. G. Niccolai (*Atti dei Linc.* [5] **16**, I, 906; *C.-B.* **1907**, II a, 514).

Zu S. 28, Z. 7 v. u. — Die Widerstandsvergrößerung im magnetischen Felde ist für Ni im Anfang sehr gering. Ni zeigt in bezug auf Co, Fe und Cu die größte Widerstandserniedrigung. L. Grunmach u. F. Weidert (*Physikal. Z.* **7**, 729; *Ber. d. physik. Ges.* **4**, 359; *C.-B.* **1907**, I a, 605). — Für Nickeldraht wird in einem Felde von 3040 Gauß senkrecht zu den Kraftlinien eine Widerstandsverminderung von 0.60 % gefunden. G. Berndt (*Ann. Phys.* [4] **23**, 932; *C.-B.* **1907**, II b, 1377). — Bei transversaler Magnetisierung findet von vornherein Widerstandsabnahme statt; sie wird mit steigender Feldstärke fast konstant, während sie der Feldstärke anfangs etwa proportional ist. N. Dagostino (*Atti dei Linc.* [5] **17**, I, 531; *C.-B.* **1908**, II, 133). — Bei einem Felde von 3800 Gauß wird die durch diese bewirkte prozentige Widerstandsänderung mit steigender Temp. zunächst bis 260° ständig kleiner, geht dann, sobald die Temp. 295° übersteigt, durch ein Minimum, steigt danach plötzlich und erreicht ein scharfes Maximum bei 310°, um schließlich schnell auf einen verhältnismäßig niedrigen Wert bei 344° zu fallen. C. G. Knott (*Trans. Roy. Soc. Edinb.* **45**, 547; *Sc. Abstr.* [A] **10**, (1907) 352).

Zu S. 29, Z. 10 v. o. — Ueber die Natur der Stromträger im elektrischen Funken bei Verwendung von Nickelelektroden: S. R. Milner (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, (1908) 299; *C.-B.* **1909**, I a, 976).

Zu S. 29, Z. 12 v. o. — Atomionisation für α-Strahlen: 1.72; für β-Strahlen: 2.67; für γ-Strahlen: 2.81. R. D. Kleemann (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 220; *C.-B.* **1907**, II a, 127). — Ueber die in Ni durch Röntgenstrahlen erzeugte Korpuskelstrahlung: C. D. Cooksey (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **24**, 285; *C.-B.* **1907**, II b, 1580). — Selektive Absorption von Röntgenstrahlen: G. W. C. Kaye (*Proc. Cambridge Phil. Soc.* **14**, 236; *C.-B.* **1907**, II b, 1887). — Austritt negativer Ionen aus glühenden Nickeldrähten: F. Deininger (*Ber. d. physik. Ges.* **5**, (1907) 674; *C.-B.* **1908**, I, 326). — Einfluß von Verunreinigungen auf die Thermoelektrizität des Nickels: H. Pécheux (*Compt. rend.* **145**, 591; *C.-B.* **1907**, II b, 1728). — Dynamisch und statisch gemessener Elastizitätsmodul: E. Grüneisen (*Ann. Phys.* [4] **22**, 801; *C.-B.* **1907**, II a, 15). — Konstanten für die Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Nickelelektroden: C. E. Guye u. L. Zebrikow (*Compt. rend.* **145**, 169; *C.-B.* **1907**, II b, 1302; *Arch. phys. nat.* [4] **24**, 549; *C.-B.* **1908**, I, 915).

F. *Chemisches Verhalten.* 1. *Gegen Luft, Sauerstoff und Wasser.* — Zu S. 29, Z. 26 v. o. — Bei 270° bis 280° reduziertes Ni wird durch trockene Luft und O ungefähr bei 350° oxydiert. Bei 400° wird es fast vollständig zu NiO oxydiert. Wenn der Gehalt an Ni in dem erhaltenen Prod. den von der Formel NiO verlangten Gehalt nicht erreicht, so kann dieser Umstand entweder durch gebundenes W. oder das Entstehen von kleinen Mengen höherer Oxyde erklärt werden. Bei 400° durch O oxydiertes Ni wird durch H bei 300° zum ursprünglichen Prod. reduziert. Bei 300° wird Ni durch feuchten O oxydiert, durch trocknen O fast gar nicht angegriffen. Wl. Ipatieff (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 513; *C.-B.* **1908**, II, 147; *J. russ. phys. Ges.* **40**, 1; *C.-B.* **1908**, II, 480).

Zu S. 29, Z. 28 v. o. — Ni durch Reduktion des Oxalats in einem starken Strome von H erhalten, ist nicht pyrophorisch. W. van Rijn (*Chem. Weekbl.* **5**, 1; *C.-B.* **1908**, I, 606).

Zu S. 29, Z. 12 v. u. — Ni in fein verteiltem Zustande entwickelt aus reinem W. unter keinen Umständen H, wohl aber, wenn es in verd. HCl oder H_2SO_4 gebracht wird. Hg ist auf die Rk. ohne Einfluß. W. VAN RIJN.

2. *Gegen Säuren und Alkalien.* — Zu S. 30, Z. 20 v. o. — In H_2SO_4 von 4 % bis 40 % löst sich Ni bei Zimmertemperatur und Wechselstromelektrolyse fast quantitativ (mit im Mittel 95 % Stromausbeute) auf, wenn die Stromdichte 50 Amp./qdm übersteigt. Bei kleineren Stromdichten macht sich ein starker Einfluß des Zustandes der Elektrodenoberfläche geltend. Frische Elektroden sind am leichtesten l., abgeschmirgelte weniger. Ohne Elektrolyse löst sich das Ni selbst in den konz. Lsgg. von H_2SO_4 kaum merklich. — In 50 % bis 60 % ig. H_2SO_4 sinkt die Ausbeute mit aufsteigender Stromdichte nach der Erreichung des Maximums wieder stark ab. Das Ni wird passiv, seine Oberfläche glänzend, zugleich entwickelt sich auch O, während sonst nur H mit kleinen Mengen von H_2S auftritt. Bei den kritischen Konzentrationen und Stromdichten kommt es vor, daß sich die eine Elektrode normal verhält, die andere passiv ist, während sonst beide Elektroden fast den gleichen Gewichtsverlust zeigen. Sind Konzentration und Stromstärke so hoch, daß sich festes wasserfreies $NiSO_4$ bildet, so steigt der Prozentgehalt an O erheblich. Zusatz von Oxydationsmitteln zur H_2SO_4, wie $KMnO_4$ oder H_2O_2, erhöht die Löslichkeit des Ni bedeutend, bis zu 100 % der Theorie. Die Löslichkeit ohne Elektrolyse wird durch den Zusatz kaum gesteigert. — Die Löslichkeit in 15 % ig. HCl, CH_3COOH oder HNO_3 ist bei Wechselstromelektrolyse ebenfalls erheblich. In HCl entwickelt sich gar kein Chlor. A. COPPADORO (*Gazz. chim. ital.* **36**, II, 693; *C.-B.* **1907**, Ib, 1302).

Zu S. 30, Z. 24 v. o. — H. G. BYERS (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1718; *C.-B.* **1909**, Ia, 708).

Zu S. 30, Z. 25 v. o. — C. FREDENHAGEN (*Z. physik. Chem.* **63**, 1; *C.-B.* **1908**, II, 662).

3. *Gegen Gase und Dämpfe.* — Zu S. 30, Z. 11 v. u. — G. GRASSI (*Gazz. chim. ital.* **36**, II, 505; *C.-B.* **1907**, Ia, 237). O. CARRASCO u. M. PADOA (*Gazz. chim. ital.* **36**, II, 512; *C.-B.* **1907**, Ia, 348). WL. IPATIEFF (*Ber.* **40**, 1270 u. 1281; *C.-B.* **1907**, Ib, 1720 u. 1721).

Zu S. 31, Z. 23 v. o. — *D. R.-P.* 190201 (1905); *C.-B.* **1908**, I, 187.

4. *Verschiedenes.* — Zu S. 31, Z. 14 v. o. — Bemerkungen über den Transport von Ni durch Kohlenoxyd: J. GARNIER (*Compt. rend.* **113**, 89; *C.-B.* **1891**, II, 416).

Zu S. 31, Z. 7 v. u. — Bei Wechselstromelektrolyse lösen sich von Ni in den Lsgg. von Alkalichloriden und -Sulfaten höchstens 14 % der Theorie unter B. von $Ni(OH)_2$. Bei Zusatz von ein wenig Alkali geht die Ausbeute noch weiter herunter und sinkt sogar mit steigender Stromdichte. Das Verhalten nähert sich dem des Ni in alkal. Lsg. bei Gleichstrom. In Nitratlsgg. ist die Passivität vollständig, in Chloratlsgg. weniger. Sulfat steht zwischen Chlorat und Chlorid. Die Elektroden bedecken sich mit Nickelschwarz. A. COPPADORO.

Zu S. 31, Z. 3 v. u. — Das Metall geht in wss. $K_2S_2O_8$ und $(NH_4)_2S_2O_8$ ziemlich langsam und ohne Entw. von Gasen in Lsg. M. G. LEVI, E. MIGLIORINI u. G. ERCOLINI (*Gazz. chim. ital.* **38**, I, 583; *C.-B.* **1908**, II, 483). S. auch J. W. TURRENTINE (*J. Phys. Chem.* **11**, 623; *C.-B.* **1908**, I, 1916).

Zu S. 32, Z. 16 v. o. — Liefert beim Erhitzen in $SbCl_3$ schließlich NiSb. E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **147**, (1908) 976; *C.-B.* **1909**, Ia, 62).

H. *Wertigkeit und Atomgewicht.* — Zu S. 33, Z. 6 v. u. — Sekundäre X-Strahlen und das At.-Gew. des Nickels: CH. G. BARKLA (*Phil. Mag.* [6] **11**, 812; *C.-B.* **1906**, IIa,

292). CH. G. BARKLA u. C. A. SADLER (*Phil. Mag.* [6] **14**, 408; *C.-B.* **1907**, IIb, 1390). — Vgl. auch G. W. C. KAYE (*Proc. Roy. Soc.* [A.] **81**, (1908) 337; *C.-B.* **1909**, Ia, 250).

J. *Physiologisches Verhalten.* — Zu S. 34, Z. 4 v. o. — Physiologische Wirkungen der Metalle der Nickelgruppe: F. WOHLWILL (*Arch. exp. Path.* **56**, 403; *C.-B.* **1907**, IIa, 81).

K. *Verwendung des Nickels.* c) — Zu S. 34, Z. 17 v. o. — Im allgemeinen ändern Nickeltiegel, auch wenn sie vorher in der Muffel oberflächlich oxydiert sind, ihr Gew. beim Glühen über freier Flamme; erhitzt man sie aber weiter in der Muffel, so schwankt das Gew. nur innerhalb einiger Zehntel mg. — Der beim Erhitzen von Nickelgefäßen über Flammen, welche nicht allzu stark ziehen, sich absetzende Ruß bestand hauptsächlich aus etwa 90% C, 1 H, 6.3 Ni, 0.5 S und 8 Asche, welch letztere viel NiO enthielt. Offenbar war also neben Kohle auch Nickelcarbid, NiS und NiO vorhanden. R. KRŹIŹAN (*Z. öffentl. Chem.* **13**, 103; *C.-B.* **1907**, Ib, 1297).

d) Zu S. 34, Z. 34 v. o. — A. BROCHET (*Compt. rend.* **145**, 627; *C.-B.* **1907**, IIb, 1728; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 1109; *C.-B.* **1908**, I, 512). — Verf., um vernickelte Waren durch Behandlung als Anoden im elektrolytischen Bade vom Ni zu befreien: E. HARBECK (*D. R.-P.* 189876 (1906); *C.-B.* **1907**, IIb, 1875). — Verf. zur Herst. von Platinüberzügen auf Ni oder dessen Legierungen: M. BAUM (*D. R.-P.* 201664 (1907); *C.-B.* **1908**, II, 1073). — Ursachen unreiner Nickelplattierungen (unter besonderer Berücksichtigung des Eisens): D. F. CALHANE u. A. L. GAMMAGE (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1268; *C.-B.* **1907**, IIb, 1762).

h) Zu S. 34, Z. 16 v. u. — ROLOFF u. WEHRLIN (*D. R.-P.* 192675 (1906); *C.-B.* **1908**, I, 80). NYA ACKUMULATOR-AKTIEBOLAGET JUNGNER (*D. R.-P.* 193108 u. 201424 (1906); *C.-B.* **1908**, I, 687; II, 1071).

L. *Nachweis, Bestimmung und Trennung des Nickels.* I. *Nachweis.* — Zu S. 34, Z. 5 v. u. — d) Mit Ammoniummolybdat. M. EMM. POZZI-ESCOT (*Ann. Chim. anal. appl.* **12**, 237; *C.-B.* **1907**, IIa, 484; *Compt. rend.* **145**, 435; *C.-B.* **1907**, IIb, 1356; *Compt. rend.* **145**, 1334; *C.-B.* **1908**, I, 673; *Ann. chim. anal. appl.* **13**, 16; *C.-B.* **1908**, I, 890; *Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 156; *C.-B.* **1908**, II, 98; *Ann. chim. anal. appl.* **13**, 185; *C.-B.* **1908**, II, 99; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 775; *C.-B.* **1908**, II, 637; *Bull. Assoc. Chim. et Dist.* **25**, 1078; *C.-B.* **1908**, II, 637; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 1012; *C.-B.* **1908**, II, 2037). H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 894; *C.-B.* **1908**, II, 1208). G. GROSSMANN (*Chem. Ztg.* **32**, 853; *C.-B.* **1908**, II, 1208). — e) Mit Diacetyldioxim. H. BILTZ (*Ber.* **41**, 1880; *C.-B.* **1908**, II, 526). — f) Mikrochemischer Nachweis: M. EMM. POZZI-ESCOT (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 237; *C.-B.* **1907**, IIa, 484; *Bull. soc. chim. Belg.* **22**, 156; *C.-B.* **1908**, II, 98). N. SCHOORL (*Chem. Weekbl.* **4**, (1907) 813; *C.-B.* **1908**, I, 408). — g) Schneller qualitativer Nachweis des Ni in Ggw. aller Elemente, welche durch H_2S in saurer Lsg. nicht niedergeschlagen werden: M. EMM. POZZI-ESCOT (*Ann. chim. anal. appl.* **13**, 185; *C.-B.* **1908**, II, 99).

Nachweis neben Co. — Zu S. 35, Z. 39 v. o. — 22. Mit Ammoniummolybdat. M. EMM. POZZI-ESCOT (*Compt. rend.* **145**, 435; *C.-B.* **1907**, IIb, 1356; *Compt. rend.* **145**, (1907) 1334; *C.-B.* **1908**, I, 673; *Ann. chim. anal. appl.* **13**, 390; *C.-B.* **1908**, II, 1830). H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK. H. GROSSMANN. — 23. Gleichzeitiger Nachweis von Ni und Co mittels Dicyandiamidinsulfatlösung: H. GROSSMANN u. W. HEILBRONN (*Ber.* **41**, 1878; *C.-B.* **1908**, II, 199). — 24. Mikrochemischer Nachweis: N. SCHOORL.

Nachweis neben Fe. — Zu S. 35, Z. 26 v. u. — M. EMM. POZZI-ESCOT (*Compt. rend.* **145**, 1334; *C.-B.* **1908**, I, 673).

Nachweis neben Mangan. — Zu S. 35, letzte Zeile. — M. EMM. POZZI-ESCOT.

II. *Bestimmung.* b) *Durch elektrolytische Fällung.* — Zu S. 36, Z. 22 v. o. — A. FISCHER (*Z. Elektrochem.* **13**, 361; *C.-B.* **1907**, IIa, 560). F. FOERSTER, F. BLANKENBERG, A. BRUNNER, H. LEE u. W. RÖMMLER (*Z. Elektrochem.* **13**, 561; *C.-B.* **1907**, IIb, 1191). A. THIEL (*Z. Elektrochem.* **14**, 201; *C.-B.* **1908**, I, 1906). — Vergleichende Untersuchungen: A. SCHUMAMNN (*Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 2579; *C.-B.* **1909**, Ia, 216).

g) Als Oxalat. — Zu S. 36, Z. 35 v. o. — PERILLON (*Rev. chim. anal. appl.* **5**, 21; *C.-B.* **1897**, I, 437).

Zu S. 36, Z. 25 v. u. — k) Mit Dimethylglyoxim: O. BRUNCK (*Z. angew. Chem.* **20**, 834 u. 1844; *C.-B.* **1907**, IIa, 635; IIb, 2080). H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK (*Z. angew. Chem.* **20**, 1981; *C.-B.* **1907**, IIb, 2081). — l) Als Nickeldicyandiamidin: H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK (*Chem. Ztg.* **31**, 535, 643 u. 911; *C.-B.* **1907**, IIa, 183 u. 742; IIb, 1356; *Z. angew. Chem.* **20**, 1642; *C.-B.* **1907**, IIb, 1935). KORTE (*Chem. Ztg.* **31**, 643; *C.-B.* **1907**, IIa, 742). — m) Mit Ammoniummolybdat: M. EMM. POZZI-ESCOT (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1334; *C.-B.*

1908, I, 673; *Ann. chim. anal. appl.* **13**, 66 u. 186; *C.-B.* **1908**, I, 1089; **1908**, II, 99; *Chem. Ztg.* **32**, 804; *C.-B.* **1908**, II, 985). H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 14; *C.-B.* **1908**, I, 1089).

III. *Massanalytische Bestimmung.* — Zu S. 36, Z. 16. v. u. — S. auch H. GROSSMANN (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1223; *C.-B.* **1909**, I a, 216).

Zu S. 36. Z. 12 v. u. — h) Mit $K_3Fe(CN)_6$ oder $K_4Fe(CN)_6$: H. CANTONI u. M. ROSENSTEIN (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 1163; *C.-B.* **1908**, I, 765).

VI. *Spezielle Bestimmungsmethoden.* i) *Im Stahl.* — Zu S. 37, Z. 12 v. o. — F. DOUGHERTY (*Iron Age* **1907**, 25/4; *Chem. N.* **95**, 261; *C.-B.* **1907**, II a, 357). E. DE MILLE CAMPBELL u. W. ARTHUR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1116; *C.-B.* **1908**, II, 983). C. SVENSSON (*St. u. Eisen* **28**, 853; *C.-B.* **1908**, II, 727).

Zu S. 37, Z. 13 v. o. — l) Im Nickelstahl und Chromnickelstahl: O. BRUNCK (*St. u. Eisen* **28**, 331; *C.-B.* **1908**, I, 1424). H. GROSSMANN (*Chem. Ztg.* **32**, 315; *C.-B.* **1908**, I, 1740). H. WDOWISZEWSKI (*St. u. Eisen* **28**, 960; *C.-B.* **1908**, II, 445). A. IWANICKI (*St. u. Eisen* **28**, 1546; *C.-B.* **1908**, II, 1746). — m) Thermomagnetische Analyse von Meteoriten: S. W. J. SMITH (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 132; *C.-B.* **1907**, I b, 1754).

VII. *Trennungen von den wichtigsten Metallen.* b) *Vom Aluminium.* — Zu S. 37, Z. 21 v. o. — 3. Mit Dicyandiamidinsulfat: H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK (*Chem. Ztg* **31**, 91; *C.-B.* **1907**, II b, 1356). — 4. Mit Ammoniummolybdat: M. EMM. POZZI-ESCOT (*Bull. soc. chim. Belg.* 22, 158; *C.-B.* **1908**, II, 99; *Ann. chim. anal appl.* **13**, 2 5; *C.-B.* **1908**, II, 637). H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK (*Bull. soc. chim* [4] **3**, 894; *C.-B.* **1908**, II, 1208).

e) *Von Baryum und den übrigen Erdalkalimetallen.* — Zu S. 37, Z. 33 v. o. — Mit Ammoniummolybdat: M. EMM. POZZI-ESCOT.

g) *Vom Cadmium.* — Zu S. 37, Z. 29 v. u. — MARY E. HOLMES (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1865; *C.-B.* **1909**, I a, 687).

h) *Vom Chrom.* — Zu S 37, Z 25 v. u. — 4. Mit Dimethylglyoxim: O. BRUNCK (*Z. angew. Chem.* **20**, 1884; *C.-B.* **1907**, II b, 2080). — 5. Mit Ammoniummolybdat: M. EMM. POZZI-ESCOT. — Vgl. auch bez. Trennung von Ni und Co im Stahl: C. SVENSSON; A. A. BLAIR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1229; *C.-B.* **1908**, II, 1292); C. M JOHNSON (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1201; *C.-B.* **1907**, II b, 1448).

i) *Vom Eisen.* — Z. S. 37, Z. 7 v. u. — 9. Mit Ammoniumborat: A. ZIEGLER (*Dingl.* **285**, 143; *C.-B* **1892**, II, 554). — 10. Mit Dicyandiamidinsulfat: H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK (*Chem. Ztg.* **31**, 911; *C.-B* **1907**, II b, 1356). — 11. Mit Dimethylglyoxim: O. BRUNCK (*Z. angew. Chem.* **20**, 1844; *C.-B* **1907**, II b, 2080). — 12. Auf Grund der Sulfattensionen: L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN u. P WÖHLER (*Ber.* **41**, 703; *C.-B.* **1908**, I, 1565). — 13. Mit Ammoniummolybdat: M. EMM POZZI-ESCOT (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1334; *C.-B.* **1908**, I, 673; *Bull. soc. chim. Belg.* 22, 158; *C.-B.* **1908**, II, 99; *Ann. chim. anal. appl.* **13**, 215; *C.-B.* **1908**, II, 637). — Vgl. ferner noch C. M. JOHNSON.

k) *Vom Kobalt.* 4. Mit Nitroso-β-Naphtol. — Zu S. 38, Z. 32 v. o. — W. H. CHAPIN (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 1029; *C.-B.* **1907**, II a, 1017).

Zu S. 38, S. 20 v. u. — 13. Mit Dicyandiamidinsulfat: H. GROSSMANN u. B. SCHÜCK. (*Chem. Ztg.* **31**, 535 u 643; *C.-B.* **1907**, II a, 183 u 742; *Z. angew. Chem.* **20**, 1642; *C.-B.* **1907**, II b, 1935). KORTE. — 14. Mit Dimethylglyoxim: O. BRUNCK (*Z. angew. Chem.* **20**, 834 u. 1844; *C.-B.* **1907**, II a, 635; II b, 2080). — 15. Mit Ammoniummolybdat: M. EMM. POZZI-ESCOT (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1334; *C.-B* **1908**, I, 673; *Ann. chim. anal. appl.* **13**, 66, 186, 215 u. 217; *C.-B* **1908**, I, 1089; **1908**, II, 99 u. 637; *Bull. soc. chim. Belg.* 22, 155, 157 u. 158; *C.-B.* **1908**, II, 98 u. 99; *Bull. soc. chim.* [4] **3**, 776 u. 777; *C.-B.* **1908**, II 637). H. GROSSMANN u B. SCHÜCK (*Bull. soc. chim.* [4] 3, 14; *C.-B.* **1908**, I, 1089). — 16. Auf Grund der Sulfattensionen: L. WÖHLER, W. PLÜDDEMANN u. P. WÖHLER.

l) *Vom Kupfer.* 1. Auf elektrolytischem Wege. — Zu S. 38, Z. 16 v. u. — A. THIEL (*Z. Elektrochem.* **14**, 201; *C.-B.* **1908**, I, 1906).

m) *Vom Magnesium* — Zu S. 38, Z. 5 v. u. — 3. Mit Ammoniummolybdat: M. EMM. POZZI-ESCOT (*Bull. soc. chim. Belg.* 22, 158; *C.-B.* **1908**, II, 99; *Ann. chim. anal. appl.* **13**, 215; *C.-B.* **1908**, II, 637).

n) *Vom Mangan.* — Z. S. 39, Z. 17 v. o. — 12. Mit Dimethylglyoxim: O. BRUNCK. — 13. Mit Ammoniummolybdat: M. EMM. POZZI-ESCOT (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1334; *C.-B.* **1908**, I, 673; *Bull soc chim. Belg.* 22, 158; *C.-B* **1908**, II, 99; *Ann. chim. anal. appl.* **13**, 215; *C.-B.* **1908**, II, 637). — Vgl. auch noch C. M. JOHNSON.

p) *Vom Uran.* — Zu S. 39, Z. 22 v. o. — 2. Mit Ammoniummolybdat: M. EMM. POZZI-ESCOT.

r) *Vom Zink.* — 2. Auf elektrolytischem Wege. — Zu S. 39, Z. 24 v. u. — F. Foerster u. W. Treadwell jun. (*Z. Elektrochem.* **14**, 89; *C.-B.* **1908**, I, 1089). A. Fischer (*Chem. Ztg.* **32**, 185; *C.-B.* **1908**, I, 1330).

Zu S. 39, Z. 17 v. u. — 8. Mit Dimethylglyoxim: O. Brunck (*Z. angew. Chem.* **20**, 834 u. 1844; *C.-B.* **1907**, II a, 635; II b, 2080). — 9. Mit Dicyandiamidinsulfat: H. Grossmann u. B. Schück (*Chem. Ztg.* **31**, 535 u. 643; *C.-B.* **1907**, II a, 183 u. 742; *Z. angew. Chem.* **20**, 1642; *C.-B.* **1907**, II b, 1935). Korte. — 10. Mit Ammoniummolybdat: M. Emm. Pozzi-Escot.

Nickel und Wasserstoff. — Zu S. 39, Z. 1 v. u. — Gegossenes Ni, 24 Stdn. bei Rotglut in H erhitzt, nahm 0.2 Vol., elektrolytisches, durch Erhitzen in der Luftleere von H befreites, auf 200° in H erwärmt 10 Vol., aus Oxyden reduziertes 100 Vol. und dasselbe, von H befreit, bei Rotglut wieder 100 Vol. H auf. Troost u. Hautefeuille (*Compt. rend.* **80**, (1875) 788).

Zu S. 40, Z. 3 v. o. — Aus reinstem NiO reduziertes, bis zur Sinterung in H erhitztes Ni okkludiert H nicht. Hempel u. Thiele (*Z. anorg. Chem.* **11**, (1896) 93).

Die Absorption des H durch Ni beginnt schon bei geringer Erwärmung und wächst mit der Temp. Die bei der Abkühlung bis 200° abgelesenen Volumina waren etwas kleiner als die beim Erwärmen beobachteten, aber auch der Gasverlust war hierbei noch ziemlich erheblich. Jedenfalls wird der größte Teil des H beim Erkalten abgegeben.

I.

Min.	0	45	55	63	73	80	93	101	131
Temp.	15.5°	200	300	400	400	500	500	600	600
v	9.4	12.6	13.2	13.6	13.63	13.9	13.9	14.0	14.05
v (reduz.).	8.92	11.96	12.53	12.90	12.92	13.18	13.18	13.28	13.33

Min.	140	145	151	158	163	167	172	176	180
Temp.	700	700	800	900	1000	900	800	700	600
v	14.13	14.13	14.13	14.10	14.10	14.10	14.0	13.95	13.8
v (reduz.).	13.40	13.40	13.40	13.38	13.38	13.38	13.28	13.23	13.11

Min.	187	195	205	295	330	355
Temp.	500	400	300	200	600	1000
v	13.6	13.3	12.9	12.35	13.73	13.73
v (reduz.).	12.92	12.63	12.25	11.76	13.10	13.08

b = 747 mm

b = 752 bis 750 mm, t = 14.8° bis 13.4°; Anfangsvolumen: 18.75, reduz. 17.61 ccm (752 mm, 14.6°). — Kontrolle: Ofen: 1000°; Bürette: 13.73, reduz. 12.86 ccm (747 mm; 13.4°); bei 500° abgepumpt: 4.7, reduz. 4.26 ccm (747 mm, 17°). Somit Verlust 0.49 ccm.

II.

Min.	0	35	50	60	73	80	86	92	98	105
Temp.	15.5°	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
v	8.65	11.7	12.35	12.8	13.05	13.18	13.23	13.23	13.2	13.2
v (reduz.).	8.23	11.17	11.77	12.18	12.41	12.53	12.58	12.58	12.56	12.56

b = 756 mm, t = 14.2 bis 13.0°; Anfangsvolumen: 17.9, reduz. 16.97 ccm (756 mm, 13.8°). — Kontrolle: Ofen: 1000°; Bürette: 13.2, reduz. 12.51 ccm (756 mm, 14.0°); bei 500° abgepumpt; 4 9, reduz. 4.49 ccm (757 mm, 18°). Somit Zunahme 0.03 ccm. — Analyse: 4.9 ccm Gas; 4.8 ccm Wasserstoff. A. Sieverts (*Z. physik. Chem.* **60**, 170; *C.-B.* **1907**, II b, 1770).

Die Absorption des H durch Ni beginnt also schon unterhalb 200°, sie nimmt mit der Temp. zu und beträgt bei 1000° rund ein Volumen. — Vielleicht hat Ni in fein verteilter Form unter ganz bestimmten Bedingungen die Fähigkeit, erhebliche Mengen von H zu absorbieren. — Diffusion von H durch Ni wird bis etwa 450° abwärts beobachtet. A. Sieverts. — Reduziertes Ni absorbiert bei hohen Drucken nur unbedeutende Mengen von H und bleibt fast unverändert. Nur nach dem Entfernen aus dem Apparate erwärmt es sich an der Luft, wobei einige Partikeln sogar glühend werden. Eine etwa auftretende Oxydation ist aber sehr gering. Wl. Ipatieff (*J. prakt. Chem* [2] **77**, 513; *C.-B.* **1908**, II, 147; *J. russ. phys. Ges.* **40**, 1; *C.-B.* **1908**, II, 480). — Wenn man die Verss. mit kleinen Mengen von Ni bei konstantem Vol. und unter Variierung des Wasserstoffdruckes ($^1/_{15}$ bis $^4/_5$ Atm.) und der Temp. (360° bis 560°) ausführt und die Einstellung des Gleichgewichts jedesmal abwartet, ergibt sich, daß dann das System Ni-H bivariant ist. Der Umstand, daß die Absorption des H durch Ni dem Henry-Dalton'schen Absorptionsgesetz gemäß erfolgt, und

daß die aufgenommenen Mengen von H also proportional dem Partialdrucke des H sind, läßt vermuten, daß eine Abweichung mit steigendem Drucke nicht eintreten wird. Im Intervall von $^1/_{15}$ bis $^4/_5$ Atm. erfolgt bei derselben Temp. eine Aufnahme von 5.5 bis 50 Vol. H auf 1 Vol. Ni. (Tabellen s. Original.) M. Mayer u. V. Altmayer (*Ber.* **41**, 3062; *C.-B.* **1908**, II, 1238).

Nickel und Sauerstoff. A. *Nickelsuboxyde(?)* a) *Ni_2O.* — Zu S. 40, Z. 19 v. o. — Nach F. Glaser (*Z. anorg. Chem.* **36**, (1903) 18) wird Ni_2O erhalten: 1. Durch vorsichtiges Erhitzen von reduziertem Ni in O, bis ein Aufglühen der ganzen M. erfolgt, und dann schnelles Abkühlen (ber. 88.01 % Ni; gef. 87.76 %); 2. Durch Reduktion von NiO unter H bei 230° (ber. 88.01 % Ni; gef. 87.47 %).

B. *NiO. Nickelmonoxyd.* a) *Wasserfreies.* — Zu S. 41, Z. 31 v. o. — 9. Bei der Reduktion von Ni_3O_4 mit H bei 198°. F. Glaser. — 10. Pyrophorisches durch Reduktion von Nickeloxyden unter 270° erhaltenes Ni oxydiert sich zu NiO, wobei keine vollständige Oxydation stattfindet, da wahrscheinlich unter der Schicht von NiO reduziertes Ni zurückbleibt. Alle nach der Oxydation erhaltenen Prodd. entwickeln bei der Behandlung mit HNO_3 Stickoxyde. Wl. Ipatieff (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 513; *C.-B.* **1908**, II, 147; *J. russ. phys. Ges.* **40**, 1; *C.-B.* **1908**, II, 480).

Zu S. 42, Z. 16 v. o. — Spez. Wärme des schwach geglühten: 0.1623, des stärker geglühten: 0.1588. — Atomwärme des schwächer geglühten: 12.1, des stark geglühten: 11.9. Regnault.

Zu S. 42, Z. 19 v. u. — Ueber das Verhalten von NiO bei Potentialmessungen des Ozons: St. Jahn (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 323; *C.-B.* **1909**, I a, 338).

Zu S. 42, Z. 26 v. o. — Geht beim Erhitzen bei 230° in Ni_2O (s. S. 40) über. Glaser. — Läßt sich zwischen 220° und 480° weder durch Luft noch durch feuchten oder trockenen O zu Ni_2O_3 oxydieren. Wl. Ipatieff. — Verändert sich nicht, wenn es in O auf 200° bis 450° erhitzt wird. Die Rk. des Zerfalls der höheren Oxyde des Ni in NiO und O scheint demnach nicht umkehrbar zu sein. Beim Erhitzen von NiO in der Luft wird bei etwa 1000° Druck bemerkbar, der bei 1245° bis auf 18 mm steigt. Die Dissoziation von NiO in Ni und O ist demnach beträchtlich größer als die von CoO in Co und Sauerstoff. H. W. Foote u. E. K. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1344; *C.-B.* **1908**, II, 1496). — Käufliches NiO wird bei 200° nicht zu Ni reduziert, auch wenn man es längere Zeit erhitzt, denn das erhaltene Prod. entwickelt bei der Behandlung mit HNO_3 keine Spur von Stickoxyden. Die Reduktion fängt nur über 200° an. — Unter Druck verhält sich NiO ganz anders wie Ni_2O_3 (s. S. 1395):

Oxyd	Menge des Oxyds	Rohr aus	P im Anfange	P Maximum	P zu Ende	T°	Zeit in Stunden	% Ni	Entwicklung von Stickoxyden
NiO	2.5 g	Glas	100	135	95	172	12	95.62	stark
„ (geglüht)	„	„	90	129	88	„	14	78.68	keine
„ (geglüht)	„	„	„	137	90	„	12	78.26	„
„ (geglüht)	„	„	93	148	90	200	10	80.46	schwach
„	2.0	„	112	161		172	12	94.40	stark
„	11.0	Kupfer	88	103	70	200	„	96.60	„

Es wird bei 172° zu metallischem Ni reduziert, was unter gewöhnlichem Druck nur über 200° eintreten kann. Wird es aber vorher im Gebläse geglüht, so verliert es seine Reduktionsfähigkeit bei 172°, und sogar bei 250°

geht nun die Reduktion zu Ni sehr schwach vor sich. — Reduktion während der katalytischen Hydrogenisation s. Original und die Handbücher der organischen Chemie. — WL. IPATIEFF.

Zu S. 42, Z. 8 v. u. — Wird durch trocknes NH_4Cl in Metall, durch wss. NH_4Cl unter Entw. von NH_3 in $NiCl_2$ übergeführt. L. SANTI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 673; *C.-B.* **1904**, II, 1625).

Zu S. 43, Z. 17 v. u. — Als Katalysator bei Reduktionen: WL. IPATIEFF (*Ber.* **40**, 1281; *C.-B.* **1907**, Ib, 1721). Ueber ein Element Zn-K_2CO_3-Nickeloxyd: R. GOLDSCHMIDT (*Bull. soc. chim. Belg.* 22, 317; *C.-B.* **1908**, II, 2046).

Zu S. 43, Z. 9 v. u. — Ber. 78.59 % Ni, gef. 78.71 %. GLASER. — Gef. 76.85 bzw. 79.3 % Nickel. WL. IPATIEFF (*J. prakt. Chem.* [2] **77**, 513; *C.-B.* **1908**, II, 147).

b) *Wasserhaltig.* — Auf S. 43, Z. 9 v. u. ist vor $4Ni(OH)_2,H_2O$ einzufügen:

α) $Ni(OH)_2$ (?). — $Ni_2O_3,2H_2O$ wird durch fünfstündiges Erhitzen unter H bei 109° bis 112° in diese Verb. übergeführt. — Grün. — Geht beim Erhitzen an der Luft in Ni_2O_3 über. — Gef. 63.36 % Ni; ber. 63.34. F. GLASER.

$4Ni(OH)_2,H_2O$. — Zu S. 44, Z. 23 v. o. — F. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* **13**, 414; *C.-B.* **1907**, IIa, 570).

Zu S. 44, Z. 11 v. u. — Nach TH. BAYLEY einfügen: FISCHER (*Dissert., Berlin* 1888); F. HABER u. F. BRAU (*Z. physik. Chem.* **35**, 86; *C.-B.* **1900**, II, 936).

Zu S. 44, Z. 10 v. u. — Nimmt bei anodischer Oxydation in KOH mehr O auf, als dem Oxyde Ni_2O_3 entspricht; es entsteht dabei NiO_2, das in gewissem Betrage in der frisch geladenen Elektrode bleibt. F. FOERSTER.

c) *Kolloidales Nickelhydroxyd.* — Zu S. 45, Z. 7 v. u. — Verf. zur Darst. bei Ggw. von Eiweißspaltungsprodukten: KALLE & Co., AKT.-GES. (*D. R-P.* 180729 (1901); *C.-B.* **1907**, Ia, 856).

d) *Nickelsalze.* — Zu S. 46, Z. 13 v. o. — Beim Vergleiche von ammoniakalischen Cuprisalz-Lsgg. mit ebensolchen von Nickelsalzen ergibt sich, daß das Anion (Cl', SO_4'' oder NO_3') gar keinen Einfluß auf den Ton und die Intensität der Färbungen hat; ein Teil Cu als Ammoniakkomplexion hat gleiche Farbenintensität wie 18 Teile Ni in demselben komplexen Ion. J. MILBAUER (*Z. anal. Chem.* 46, (1907) 656; *C.-B.* **1908**, I, 171).

Zu S. 46, Z. 17 v. o. — Betr. Löslichkeit vgl. JAMES LOCKE (*Z. anorg. Chem.* **33**, (1903) 75). — Sämtliche Nickelsalze haben, soweit sie untersucht wurden, eine höhere D. als die entsprechenden Kobaltsalze. GOSSNER (*Z. Kryst* **42**, 474; **43**, 130; *C.-B.* **1907**, IIa, 2; *Ber.* **40**, 2373; *C.-B.* **1907**, IIa, 503).

Zu S. 47, Z. 18 v. o. — Hier einfügen nach NH_3: NO.

Zu S. 47, Z. 26 v. o. — Nickelsalze verhalten sich NO gegenüber ähnlich wie Eisensalze; sie absorbieren in wss. Lsg. reichliche Mengen des Gases, ohne daß eine Farbenveränderung bemerkbar wurde. — S. auch bei $NiSO_4$, S. 1401. — G. HÜFNER (*Z. physik. Chem.* **59**, 421; *C.-B.* **1907**, IIa, 516).

Zu S. 48, Z. 3 v. o. — Die Wanderungsgeschwindigkeit des $Ni^{\cdot\cdot}$ ist kleiner als die der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und des $Mg^{\cdot\cdot}$. H. C. JONES u. J. N. PEARCE (*Am. Chem. J.* **38**, (1907) 724).

Zu S. 48, Z. 18 v. u. — H_2O_2 bei Ggw. von KOH scheidet grünes, sich nicht schwarz färbendes $Ni(OH)_2$ ab, während eine katalytische Entw. von O vor sich geht. G. PELLINI u. D. MENEGHINI (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 182; *C.-B.* **1909**, Ia, 14).

Zu S. 49, Z. 18 v. o. — *Compt. rend.* **145**, 679; *C.-B.* **1907**, IIb, 2081.

Zu S. 49, Z. 26 v. o. — Statt „Dicyandiamid" lies: „Dicyandiamidinsalze jeder Art, z. B. das Sulfat".

Zu S. 49, Z. 17 v. u. — Wrkg. auf den tierischen Organismus: W. S. DZERZGOWSKY, S. K. DZERZGOWSKY u. N. O. SCHUMOW-SIEBER (*Biochem. Z.* 2, 190; *C.-B.* **1907**, Ia, 361) — Wrkg. auf Mikroorganismen: E. MANOILOW (*C.-B. Bakteriol.* II. Abt. **18**, 199; *C.-B.* **1907**, IIa, 260).

C. *Intermediäre Oxyde.* b) Ni_3O_4. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 50, Z. 11 v. o. — 4. $Ni(OH)_2$ wird durch H bei 188° unter B. dieser Verb. reduziert. F. GLASER. — Bildet sich nicht aus Ni_2O_3 bei der Reduktion in H bei 190°; das Reduktionsprodukt besteht vielmehr aus NiO, Ni_2O_3 und Nickel. WL. IPATIEFF (*J. prakt. Chem.* [2] 77, 513; *C.-B.* 1908, II, 147; *J. russ. phys. Ges.* 40, 1; *C.-B.* 1908, II, 480).

Zu S. 50, Z. 19 v. o. — Geht bei 198° in NiO über. F. GLASER.

Zu S. 50, Z. 23 v. o. — Ber. 73.38 % Ni; gef. 73.04. F. GLASER.

Zu S. 50, Z. 13 v. u. — Hier einfügen:

γ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — $Ni(OH)_2$ wird in H_2O suspendiert, mit $K_2S_2O_8$ versetzt und erwärmt. Nach 3/4-stündigem Kochen wird der Nd. abfiltriert und mit W. gewaschen, bis das Waschwasser keine Rk. auf H_2SO_4 mehr gibt. Der größere Teil von $Ni(OH)_2$ geht in Lsg. — Der über H_2SO_4 und $CaCl_2$ getrocknete Nd. sieht grauschwarz aus und entwickelt mit HCl reichlich Cl. Ist nicht ganz einheitlich und enthält noch unzersetztes Persulfat, das sich mit W. nicht vollständig auswaschen läßt. Löst man den Nd. in HCl, so gibt die Lsg. noch Rk. auf Schwefelsäure. F. MAWROW (*Z. anorg. Chem.* 25, (1900) 199).

		F. MAWROW.
NiO	64.34	63.25
O	4.60	5.18
H_2O	31.05	31.48
$Ni_3O_4,6H_2O$	99.99	99.91

D. Ni_2O_3. *Nickelioxyd.* a) *Wasserfrei.* — Zu S. 50, Z. 9 v. u. — Erhitzen von $Ni(NO_3)_2$ gibt ein Prod., das beim Auswaschen mit h. W. immer heller an Farbe wird, bis schließlich ein dunkelgraues Pulver bleibt, das größtenteils aus NiO besteht und nur wenig Ni_2O_3 beigemengt enthält. O. BRUNCK (*Z. anorg. Chem.* 10, (1895) 240).

Zu S. 50, Z. 5 v. u. — 4. Man leitet Cl in W., das $NiCO_3$ suspendiert enthält, wäscht den schwarzgrünen Nd. durch Dekantieren und dann auf dem Filter sorgfältig aus und trocknet ihn bei 70°. O. BRUNCK. — 5. $Ni(OH)_2$ liefert beim Erhitzen an der Luft diese Verb. Die B. findet bei 255° bis 300° statt, wobei die ursprünglich grüne Masse tiefschwarz wird. F. GLASER.

Zu S. 50, Z. 4 v. u. — Nach (4) schwarze Masse mit muscheligem Bruche und grünem Oberflächenschimmer. Läßt sich zu einem schwarzgrünen Pulver zerreiben. O. BRUNCK.

Zu S. 51, Z. 2 v. o. — Wird bei 188° durch H reduziert und geht dabei in Ni_3O_4 über. F. GLASER.

Aus den Resultaten, die bei der Reduktion von bräunlichem Ni_2O_3 (mit einem Gehalt von 72.56 % Ni) durch H erhalten wurden:

Oxyd	Menge des Oxyds	T°	Zeit in Stunden u. Min.	Menge H_2O	% Ni	Entwicklung von Stickoxyden
Ni_2O_3		172	4.00		74.40	kaum merkbar
Ni_2O_3 bei 120° getrocknet	6.5	172	4.00	0.1292	74.60	
" " " "	6.25	180	4.00	0.144	75.66 75.72	schwach
" " " "	6.63	190	4.00	0.172	74.76	schwach
" " " "	4.8	190	4.00	0.121	74.39	in der Kälte
" bei 120° getrocknet	1.1924	190	3.30	0.048	74.51	
" " " "	1.123	190	4.30	0.058	78.21	
" " " "	1.0496	195	4.00	0.056	79.00	
" " " "	7.0	200	4.00	0 496	77.19	merklich
" bei 120° getrocknet	7.0	212	4.00	0.582	78.98	
" " " "	2.06	270	4.00	0.5308	91.70	stark

ist zu ersehen, daß die Reduktion schon bei 170° beginnt, wobei das erhaltene Prod. unbedeutende Mengen von reduziertem Ni enthält. Die Zunahme des Gehaltes an Ni wird hauptsächlich durch die Abgabe des im Oxyde enthaltenen W. bedingt. Bei 190° findet schon eine bedeutende Reduktion statt, wobei bei kleinen Substanzmengen die Reduktion bis zu einem Gehalt an Ni gelangt, der dem NiO entspricht. In diesem Falle ist eine bei der Behandlung des reduzierten Prod. mit HNO_3 in der Kälte bedeutende Entw. von Stickoxyden bemerkbar, weshalb auch der Gehalt an reduziertem Ni schon beträchtlich wird. Die Reduktion schreitet schon bei 190° also viel weiter fort als bis zur B. von Ni_3O_4.

Bei der Reduktion von chemisch reinem und nicht getrocknetem schwarzen Ni_2O_3 (von Kahlbaum) mit einem Gehalte von 74.20% Ni:

Oxyd	Menge des Oxyds	T°	Zeit in Stunden u. Min.	Menge H_2O	Ni in %	Entwicklung von Stickoxyden
Ni_2O_3	1.3470	171	3.45	0.005	75.28	Spuren
"	1.1614	180	3.30	0.0114	75 80	"
"	1.2434	190	3.30	0 082	77.10	schwach
"	1.0806	190	9.45	0.073	77.04	"
"	1.0656	190	10.00		77.60	"
"	1.3948	200	3.45		77.22	"
"	0.9992	200	10.00	0.1272	80.59	deutlich
"	1.0152	200	4.00	0.094	77.32	schwach
"	1.0056	200	9.30	0.132	81.6	deutlich
"	1.0188	200	4.00	0.163	77.33	schwach
"	1.5424	210	3.30	0.116	81.03	deutlich
"	1.3568	210	10.00	0.354	85.8	"
"	1.5716	220	3.45	0.2524	88.56	stark
"	1.3856	230	3.30	0.3164	95.2	sehr stark
"	1.4432	280	3.45	0.3536	89.1	" "

wurde gefunden, daß die Reduktion ebenfalls bei 170° beginnt, wobei nur sehr unbedeutende Mengen von reduziertem Ni gebildet werden. Bei 190°, ungeachtet der längeren Versuchsdauer, geht die Reduktion nicht über eine bestimmte Grenze, wobei eine merkbare Menge von reduziertem Ni entsteht. Das Reduktionsprodukt besteht aus Ni, NiO und Ni_2O_3. Nach 4stündiger Reduktion bei 200° ist eine weitere Reduktion im Vergleiche mit der bei 190° kaum bemerkbar; nur bei langem Erhitzen (9 bis 10 Stunden) schreitet die Rk. weiter vor. Das gebildete Prod. enthält dann etwas mehr Ni, als NiO enthält, besteht aber auch in diesem Falle aus Ni, NiO und Ni_2O_3. Nur beim Erwärmen über 210° findet eine starke Reduktion statt, aber sogar bei 280° bis 300° gelingt es nicht, vollständig reines Ni zu erhalten; sein Gehalt steigt nur bis 98.1% Ni.

Aus dem Verhalten des NiO folgt, daß Ni_2O_3 bei gewöhnlichem Drucke durch H zu metallischem Ni bei 190° bis 200° reduziert werden kann, daß aber das NiO, welches im käuflichen Ni_2O_3 enthalten ist, sich bei dieser Temp. nicht reduzieren läßt.

Unter Druck wurden folgende Resultate erhalten:

Oxyd	Menge des Oxyds	Rohr aus	P im Anfange	P Maximum	P am Ende	T°	Zeit in Stunden	% Ni	Entwicklung von Stickoxyden
Ni_2O_3	2.5	Glas	102	142	100	172	11	74.40	Spuren
"	2.5	"	103	142	102	"	12	74.56	
(bei 225° getrocknet)									
"	2.5	"	98	132	97	175	12	76.21	"
"	2.5	"	94	129	92	180	12	85.16	bedeutend
"	11.0	Kupfer	100	140	90	202	28	89.48	stark
"	5.0	"	82	100	68	210	22	96.44	"

Das Ni_2O_3 enthielt 72.36% Ni. Es erleidet bei 172° nur eine unbedeutende Veränderung, wobei der Gehalt an Ni auf 74.5% steigt. Von 180° an ist die Reduktion energischer, wobei im Prod. schon merkbare Mengen von reduziertem Ni vorhanden sind. Bei 210° findet schon fast vollständige Reduktion zu Ni statt.

Bei der Verb. von H und O zu H_2O übt Ni_2O_3 eine katalytische Wirkung aus:

Ni_2O_3	Menge des Oxyds	Zus. der Gase	P zu Anfang	P Maximum	P zu Ende	T°	Zeit in Stunden St. Min.	% Ni	Entwicklung von Stickoxyden
bräunlich	2 g	50 Atm. H_2 35 " Luft	85		62	170	17.00	93.98	stark
chemisch rein	2.5 g	50 Atm. H_2 50 " Luft	100	128	76	168	2.10	77.98	bemerkbar
bräunlich	2 g	43 Atm. H_2 51 " Luft	101		60	175	0.50	86.60	stark

Trotzdem die Gase N und überschüssigen H enthielten, findet bei 160° bis 170° eine momentane explosionsartige Verb. von H und O statt. Das Gas enthält dann keinen O mehr und das Ni_2O_3 ist teilweise reduziert. — Reduktion von Ni_2O_3 während der katalytischen Hydrogenisation s. Original und die Handbücher der organischen Chemie. — Wl. Ipatieff (*J. prakt. Chem.* [2] 77, 513; *C.-B.* **1908**, II, 147; *J. russ. phys. Ges.* **40**, 1; *C.-B.* **1908**, II, 480).

Zu S. 51, Z. 3 v. o. — Zeigt beim Erhitzen in O eine merkwürdige Beständigkeit. 1.47 bzw. 1.64 g lieferten 8.39 bzw. 7.65 mg O_3. Nach dem Erhitzen erschien das Prod. äußerlich unverändert, entwickelte mit HCl noch reichliche Mengen von Cl und lieferte in O erhitzt aufs neue Ozon. O. Brunck.

Zu S. 51, Z. 5 v. o. — Scheidet beim Erhitzen in CO_2 aus vorgelegtem KJ selbst bei 400° nur eine Spur von J aus. O. Brunck.

Zu S. 51, Z. 16 v. o. — Wird ein Gemenge von Ni_2O_3 und $KClO_3$ erhitzt, so erfolgt die Zers. bei 300° so heftig, daß Erglühen eintritt. Die B. von O_3 ist daher auch nicht so bedeutend wie beim Co. 3 g eines Gemenges von 7 T. $KClO_3$ und 1 Tl. Ni_2O_3 gaben 11.6 mg J, entsprechend 2.20 mg Ozon O. Brunck.

Zu S. 51, Z. 26 v. o. — Es findet sich kein Nickelhydrat, das trocken den Oxydationsgrad Ni_2O_3 aufweist; der Gehalt an O wird vielmehr immer, je nach dem Grade der Trocknung, mehr oder weniger nahe der Formel NiO ermittelt. So ergab ein vorher bei gewöhnlicher Temp. an der Luft getrocknetes Nickelhydrat, das bereits in diesem Zustande das Verhältnis Ni : O = 10 : 13.8, also niedriger als Ni_2O_3 entsprechend, zeigte, nach dem Trocknen bei 200° bis 220° a) an der Luft oder b) in O die Zahlen Ni : O a) = 10 : 10.32 und b) 10 : 10.61, d. h. es nähert sich bei dieser Temp. schon fast der Zus. NiO. Ebenso wurde bei einem Nickelhydrat, das feucht das Verhältnis Ni : O = 10 : 14.45 aufwies, gefunden: a) im Vakuum über H_2SO_4 völlig getrocknet Ni : O = 10 : 13.26; b) 1 Monat unter dest. W. bei gewöhnlicher Temp. aufbewahrt Ni : O = 10 : 13.83; c) mit konz. KOH behandelt und dann an der Luft auf Thonteller getrocknet Ni : O = 10 : 13.77, d) im Platingefäße am Rückflußkühler mit W. gekocht, nach 12 Stunden, Ni : O = 10 : 13.32, nach 30 Stunden, Ni : O = 10 : 12.19 und nach 60 Stunden Ni : O = 10 : 10.39. J. Bellucci u. E. Clavari (*Atti dei Linc.* [5] **16**, I, 647; *C.-B.* **1907**, II a, 209; *Gazz. chim. ital.* **37**, I, 409; *C.-B.* **1907**, II a, 441). — Käufliches Ni_2O_3 enthält bis 6% W., das beim Erwärmen über 300° entweicht. Die letzten Spuren des W. sind nur bei hohen Tempp. zu entfernen. Wl. Ipatieff.

Zu S. 51, Z. 27 v. o. — Hier einfügen:

Verwendung. — Als Katalysator: Wl. Ipatieff (*Ber.* **40**, 1281; *C.-B.* **1907**, I b, 1721; *J. russ. phys. Ges.* **39**, 693; *C.-B.* **1907**, II b, 2036; *Ber.* **41**, 991; *C.-B.* **1908**, I, 2027; *J. russ. phys. Ges.* **40**, 508; *C.-B.* **1908**, II, 1098). L. Brunel u. P. Woog (*Compt. rend.* **145**, (1907) 922; *C.-B.* **1908**, I, 209).

Zu S. 51, Z. 32 v. o. — Gef. 70.70% Ni; ber. 70.98%. F. Glaser. — Analysen käuflicher Präparate: Wl. Ipatieff (*J. prakt. Chem.* [2] 77, 515; *C.-B.* **1908**, II, 147; *J. russ. phys. Ges.* **40**, 1; *C.-B.* **1908**, II, 480).

b) *Wasserhaltiges.* — Zu S. 51, Z. 22 v. u. — Hier einschieben:

α) Ni_2O_3, 1.1 bis 1.3 H_2O. — 1. Das bei der anodischen Oxydation von $Ni(OH)_2$ in KOH entstehende, NiO_2 (s. dieses) enthaltende Oxydationsprodukt geht beim Trocknen in diese Verb. über. Gef. 46.5, 46.7% Ni, 9.7, 9.1% H_2O, 6.30, 6.30% akt. O. Das Verhältnis Ni : akt. O : H_2O ist demnach wie 2 : 0.992 : 1.32. Ein zweites

Präparat ergab Ni : akt. O : H_2O = 2 : 1.0 : 1.13. — 2. Auch das aus $Ni(OH)_2$ durch chemische Oxydationsmittel, K_2CO_3 und Br, entstehende, im frischen Zustande mehr oder weniger NiO_2 enthaltende schwarze Oxyd gibt beim schnellen Trocknen Ni_2O_3,1.1H_2O. Gef. Ni : akt. O : H_2O = 1 : 0.45 : 0.65 und 0.47 Atome akt. O auf 1 Ni. — Recht beständig. Eine Probe enthielt noch nach 3/4 jährigem Aufbewahren 1.0 Atome akt. O auf 2 Ni. F. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* **13**, 414; *C.-B.* **1907**, IIa, 570).

α) Ni_2O_3,2H_2O. — Zu S. 51, Z. 17 v. u. — 3. Ein als Nickeloxyd bezeichnetes Präparat besaß nach 72stündigem Trocknen über P_2O_5 diese Zus. F. GLASER.

Zu S. 51, Z. 16 v. u. — Wird durch fünfstündiges Erhitzen unter H bei 109° bis 112° in grünes $Ni(OH)_2$ übergeführt. F. GLASER.

Zu S. 51, Z. 15 v. u. — Gef. 58.29 % Ni; ber. 58.40. F. GLASER.

β) Ni_2O_3,3H_2O. — Zu S. 52, Z. 7 v. u. — Zu Herst. von Nickelelektroden für elektrische Sammler, wobei Bleche, Netze und dergl. als Anoden elektrolytisch oxydiert werden, wird zur Erzeugung einer dichten Hydroxydschicht der zur elektrolytischen Oxydation verwendete Elektrolyt in Teigform oder gelatiniert zur Anwendung gebracht. Das erstere erzielt man, indem man den im besonderen aus verd. Alkalilauge bestehenden Elektrolyt mit wl. Metallhydroxyden, z. B. $Ca(OH)_2$, ansteift, letzteres, indem man ihn mit Stärke kocht. Außerdem erhält der Elektrolyt noch vorteilhaft und gegebenenfalls einen Zusatz von NH_3 oder CH_3NH_2 oder Hydroxylamin oder dgl. NYA ACKUMULATOR-AKTIEBOLAGET JUNGNER (*D. R.-P.* 187734 (1906); *C.-B.* **1907**, IIa, 1132).

Zu S. 52, Z. 5 v. u. — E. F. ROEBER (*El. World* **37**, (1901) 1105; **38**, (1901) 598; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1**, (1902) 195). F. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* **13**, 414; *C.-B.* **1907**, IIa, 570).

Zu S. 53, Z. 16 v. o. — Nach W. SCHULTZE einfügen: F. HABER u. F. BRAU (*Z. physik. Chem.* **35**, 84; *C.-B.* **1900**, II, 936).

γ) Ni_2O_3,4H_2O. — Zu S. 54, Z. 4 v. o. — *Z. Elektrochem.* **13**, 317; *C.-B.* **1907**, IIa, 379.

E. NiO_2. *Nickeldioxyd; Nickelperoxyd.* — Zu S. 54, Z. 14 v. o. — Hier einfügen hinter „Nickelperoxyd“: *α*) *Wasserfrei.*

Zu S. 54, Z. 26 v. u. — Ueber die Einw. von H_2O_2 vgl. NiO_2,H_2O (s. unten).

Zu S. 54, Z. 23 v. u. — Die Resultate ZEDNER's sind durch F. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* **13**, 414; *C.-B.* **1907**, IIa, 570) widerlegt worden. Nickelhydroxyd nimmt bei anodischer Oxydation in KOH mehr O auf, als dem Oxyde Ni_2O_3 entspricht. Gef. im Mittel 0.54 At. akt. O auf 1 Ni. Es entsteht dabei NiO_2, das in gewissem Betrage (mindestens 8 %) in der frisch geladenen Nickelperoxydanode vorhanden ist. Das bei der elektrolytischen Oxydation von $Ni(OH)_2$ entstehende Prod. bildet ein einphasiges, also homogenes System, vermutlich eine feste Lösung von NiO_2 in Ni_2O_3. Sich selbst überlassen, erniedrigt es freiwillig und unter Entw. von O sein Potential auf einen schließlich konstant bleibenden Wert (ε_h gegen 2.8 n.-KOH = —0.47 bis —0.49 Volt), welcher der Verb. Ni_2O_3 zukommt. Bei der Entladung von Nickelperoxydanoden zeigt das Potential zunächst durch Verschwinden von NiO_2 ziemlich schnell fallende Beträge. Diese gehen allmählich in solche über, welche der Entladung der Verb. Ni_2O_3 entsprechen und dann nur langsam abnehmen. Schließlich sinkt das Potential plötzlich um etwa 0.55 Volt auf das einer zweiten Entladungsstufe herab, deren Kapazität erheblich kleiner ist als diejenige der ersten Stufe und von der Reduktion eines an Sauerstoffgehalt unter Ni_2O_3 liegenden Nickeloxydes herrührt. Bei der Ladung steigt das Potential der Peroxydelektrode sehr bald erheblich über das Potential von Ni_2O_3 hinaus, indem $Ni(OH)_2$ durch anodische Oxydation zunächst in NiO_2 übergeht. Dieses Potential zeigt die Anode, ohne daß an ihr merkliche Entw. von O stattfindet, und behält es auch ohne erhebliche Aenderung bei, wenn letztere eintritt. Die Ladung von $Ni(OH)_2$ ist also nicht die unmittelbare Umkehrung der Entladung von Ni_2O_3. F. FOERSTER. — Vgl. auch J. ZEDNER (*Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 752; *C.-B.* **1908**, I, 194) u. F. FOERSTER (*Z. Elektrochem.* **14**, 17; *C.-B.* **1908**, I, 507).

Zu S. 54, Z. 16 v. u. — Hier einfügen: *β*) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Bildet sich sowohl bei der Einw. von H_2O_2 auf freies $Ni(OH)_2$, als auf solches

aus alkohol. Lsg. von $NiCl_2$ mit KOH frisch gefälltes Nickelhydroxyd. Erstere Rk. verläuft viel langsamer als die zweite. — 1. Aus reinem Nitrat durch KOH gefälltes $Ni(OH)_2$ wird noch feucht mit 30 %ig. H_2O_2, durch Eis und NaCl abgekühlt, eine gewisse Zeit unter häufigem Schütteln reagieren gelassen. Während der Berührung bemerkt man eine schwache Katalyse. Nach Dekantation des H_2O_2 wird das Prod. abgesaugt, mit k. A. und mit Ae. gewaschen. — 2. Ungefähr 10 ccm einer verd. Lsg. von $NiCl_2$ in starkem A. werden in ein geräumiges Probierrohr gebracht und in einem Dewar'schen Gefäße mit festem CO_2 und Aceton auf ungefähr -50^0 abgekühlt. Man fügt dann ungefähr 7 bis 10 ccm 30 %ig. H_2O_2 und endlich eine alkoh. Lsg. von KOH hinzu. Alkaliüberschuß ist zu vermeiden. Der Nd. wird abgesaugt und mit abgekühltem A. und dann mit Ae. so gewaschen, daß man das Filter jedesmal vollständig füllt und die ganze Waschflüssigkeit vollständig abtropfen läßt. Luftfeuchtigkeit ist abzuhalten, da sie schon genügt, um die Hydrolyse mit nachfolgender B. von H_2O_2 hervorzurufen. — 3. Schwarzes NiO_2 wird mit 30 %ig. H_2O_2 bei -15^0 in Berührung gelassen, wobei man dafür sorgt, daß die Rk. der Mischung schwach sauer ist. Sofort nach der Berührung geht die schwarze Farbe unter starker Gasentwicklung in eine grüne über. Nach ungefähr 30 Minuten wird das Prod. nach (1) gewaschen, 2 Stunden in der Luftleere über P_2O_5 getrocknet und dann sofort analysiert.

Graugrünes Pulver. Die Farbe ist von dem des $Ni(OH)_2$ deutlich verschieden. — Nach (2) immer mit gewöhnlichem Oxyd und KCl verunreinigt. — Liefert alle charakteristischen Rkk. des H_2O_2 und ist beständiger als die meisten Verbb. dieser Art, wird aber durch die Feuchtigkeit der Luft nach und nach zersetzt. — Gefunden Ni : O, nach (1) 1 : 1.07; 1 : 1.098; 1 : 1.16; 1 : 1.034; nach (2) 1 : 1.49; 1 : 1.85; 1 : 1.70; 1 : 1.98; 1 : 1.54; nach (3) 1 : 1.14. G. Pellini u. D. Meneghini (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 178; *C.-B.* **1909**, I a, 14).

Nickel und Stickstoff. E. *Nickelnitrat.* b) *Normales.* $Ni(NO_3)_2$. γ) *Wässrige Lösung.* — Zu S. 59, Z. 8 v. o. — Hydratbildung: Bei m g-Mol. Nickelnitrat in 1 l, der aus der Leitfähigkeit ber. Dissoziation α und der korr. molekularen Gefrierpunktserniedrigung l' sind M g-Mol. H_2O mit dem gelösten Salz und H g-Mol. mit 1 Mol. Nickelnitrat verbunden: H. C. Jones u. J. N. Pearce (*Am. Chem. J.* **38**, (1907) 719).

m	0.05	0.075	0.075	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	1.5	2.0
α	79.83	76.0	76.57	74.94	68.31	60.95	54.65	48.95	39.06	30.38
l'	4.9679	4.8749	4.8749	4.8721	4.9670	5.225	5.484	5.875	6.679	7.921
M	1.545	1.797	1.897	2.560	6.329	11.672	16.102	20.561	27.998	34.58
H	30.9	25.3	25.3	25.6	25.3	23.3	21.4	20.5	18.6	17.3

Zu S. 59, hinter Z. 19 v. o. — Dichten der Lsgg. nach H. C. Jones u. J. N. Pearce bei m g-Mol. bzw. x g Nickelnitrat in 1 l Lsg.:

m	0.01	0.025	0.05	0.075	0.10	0.25	0.5	0.75
x	1.8278	4.5695	9.139	13.7085	18.278	45.695	91.390	137.08
D.	1.001521	1.003882	1.007792	1.011541	1.015307	1.03837	1.07611	1.11310

m	1.0	1.5	2.0
x	182.78	274.17	365.56
D.	1.14562	1.22134	1.29459

Zu S. 59, hinter Z. 26 v. o. — Gefrierpunktserniedrigung nach H. C. Jones u. J. N. Pearce (Δ = korr., Δ/m = molekulare Erniedrigung bei m g-Mol. Nickelnitrat in 1 l Lsg.:

m	0 01	0.025	0.05	0.075	0.10	0.25	0.5	0 75	1.00	1.5	2.0
Δ	0.0550	0.1299	0.2487	0.3664	0.4960	1.251	2.652	4.213	6.101	10.576	17.050
Δ/m	5.5070	5.1960	4.9745	4.8854	4.9602	5.003	5.305	5.618	6.101	7.051	8.523

Molekulare Leitfähigkeit nach H. C. Jones u. J. N. Pearce (μ_v bei 1 g-Mol. Nickelnitrat in v l Lsg.) und annähernde Dissoziation (α):

v	100	40	20	13.34	10	4	2	1.334	1.0	0.667	0.5
μ_v	106.77	100.31	93.57	89.74	87.84	80.07	71.44	64.06	57.38	45.79	35.61
α	91.10	85.58	79.83	76.77	74.94	68.31	60.95	54.65	48.95	39.06	30.38

μ 0° = 117.2.

Zu S. 59, Z. 25 v. u. — Hier einfügen:

E[1]. *Nickelnitrattrihydrazin.* $Ni(NO_3)_2,3N_2H_4$. — 1. 12 g $Ni(NO_3)_2$, $4NH_3,2H_2O$ werden mit 20 ccm 50 % ig. N_2H_4,H_2O auf dem Wasserbade erwärmt. Hierbei tritt vollständige Lsg. nicht ein, da bald E[1]) ausfällt. Die Entw. von NH_3 wird mitunter so heftig, daß man den Kolben vom Wasserbade entfernen muß, um ein Ueberschäumen zu vermeiden; auch ist es geboten, den Kolben von Zeit zu Zeit umzuschütteln, um ein Festsetzen des Nd. zu vermeiden. Die anfangs blaue Fl. wird gegen Ende des Versuchs fast farblos. Mit W., A. und Ae. gewaschen und im Vakuumexsikkator über KOH und H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 11.5 g. — 2. 10 g $Ni(NO_3)_2$, in 100 ccm h. W. gelöst, werden mit 10 ccm N_2H_4 versetzt, wobei sofort ein dicker rotvioletter Nd. entsteht. Man erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, wobei sich der Nd. absetzt und die überstehende Fl. farblos wird. Mit W., A. und Ae. gewaschen und im Vakuumexsikkator über KOH und H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 11.5 g. — Rotviolettes Pulver; vollkommen unl. in W.; zersetzt sich mit h. W. viel schwieriger als die entsprechende Kobaltverbindung. Ll. in verd. Säuren. Explodiert, im Porzellantiegel erhitzt, außerordentlich heftig unter heller Lichterscheinung. H. FRANZEN u. O. v. MAYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 266; *C.-B.* **1909**, I a, 346).

	Berechnet.	H. FRANZEN u. O. v. MAYER. Gefunden. Nach (1)		Nach (2)
Ni	21.03	20.91	21.15	
N	40.25	40.11	40.29	39.08
Hydrazinstickstoff	30.18	29.57		29.61

Nickel und Schwefel. A. *Nickelsulfide.* — Zu S. 60, Z. 29 v. u. — Hier einschieben:

a[0]) *Allgemeines.* — Schmelzen von Ni und S mit einem höheren Gehalte als 31.0 % S sind wegen ihrer großen Schwefeltension unter Atmosphärendruck nicht mehr beständig. Man erhält im Bereiche von 0 bis 31.0% S im Gegensatze zu Fe-FeS nur aus einer Fl. bestehende, homogene Schmelzen. Ni und S bilden nur eine im geschmolzenen Zustande noch beständige (nur wenig S abgebende) Verbindung Ni_3S_2. Bei niederen Tempp. existiert neben den sonst bekannten höher geschwefelten Verbb. wie NiS, Ni_3S_4, NiS_2 sehr wahrscheinlich noch die Verb. Ni_6S_5. Schmelzen von dieser Zus. haben bereits Schwefeltensionen von mehr als einer Atm. Von den reinen Körpern Ni_3S_2 und Ni abgesehen, scheiden sich überall aus den Schmelzen Mischkristalle aus. Diese entmischen sich jedoch beim Abkühlen vollständig unter komplizierten Umwandlungserscheinungen mit meist beträchtlicher Wärmetönung. Durch Abschrecken sind diese Umwandlungen nur teilweise zu überspringen. Selbst ziemlich schnell gekühlte Schmelzen bestehen daher bei gewöhnlicher Temp. zwischen 0 % und 26.7 % S aus mechanischem Gemenge von Ni und Ni_3S_2, zwischen 26.7 % und 31.0 % S aus ebensolchem Gemenge von Ni_3S_2 mit Ni_6S_5. K. BORNEMANN (*Metall.* 5, 13 u. 61; *C.-B.* **1908**, I, 1670 u. 1804).

a) Ni_2S. — Zu S. 61, Z. 7 v. o. — Existiert nicht; entspricht zufälligerweise fast genau dem eutektischen Punkt (644°) zwischen gesättigten Mischkristallen aus Ni in Ni_3S_2 und Ni_3S_2 in Nickel. K. BORNEMANN.

Zu S. 61, hinter Z. 11 v. o. — Hier einfügen:

a[1]) Ni_3S_2. — Die einzige im geschmolzenen Zustande beständige Verb. von Ni und S. — F. 787°. K. BORNEMANN.

a[2]) Ni_6S_5. — Existiert wahrscheinlich neben anderen Nickelschwefelverbb. bei niederen Tempp. (S. Allgemeines.) K. BORNEMANN.

b) NiS. *Nickelsulfid.* α) *Wasserfreies.* — Zu S. 61, Z. 20 v. o. — NiS läßt sich weder durch Zusammenschmelzen von Ni und S, noch überhaupt im geschmolzenen Zustande erhalten. Beim Zusammenschmelzen entsteht immer ein Körper mit 29.6 % bis 32.6 % S und dann von 43.3 % S. (Ber. für NiS: 35.32 % S). NiS kann daher nur bei niederen Tempp. beständig sein und muß sich beim Einschmelzen unter Abgabe von S zersetzen. Bei irgend einer tiefer geschwefelten Verb. scheint die Zers. nicht halt zu machen. K. BORNEMANN. S. auch HESSE (*Metall.* 3, (1906) 377).

Zu S. 62, Z. 13 v. o. — Spez. Wärme des geschmolzenen NiS: 0.1281; Atomwärme: 11.6. REGNAULT.

Zu S. 62, Z. 20 v. o. — NiS, wasserfrei oder in der Hydratform, kristallisiert oder amorph, wird in H leicht und auch bei nicht zu hoher Temp. zu Ni reduziert. ITALO u. LILIO BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **17**, I, 18; *C.-B.* **1908**, I, 928).

d) NiS_2. *Nickeldisulfid.* — Zu S. 64, Z. 29 v. o. — Diese Angaben können nicht bestätigt werden (vgl. Ni, K und S). Die Verb. ist aus der Literatur zu streichen. ITALO u. LILIO BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **17**, I, 18; *C.-B.* **1908**, I, 928; *Gazz. chim. ital.* **38**, I, 635; *C.-B.* **1908**, II, 760).

B. *Nickelsulfit.* a) *Basisches.* — Zu S. 64, hinter Z. 18 v. u. — Hier einschieben:

$2NiSO_3,Ni(OH)_2,6H_2O$. — 1. Man sättigt n.-Lsgg. beider Salze (28.0 g $NiSO_4,7H_2O$ und 12.58 g Na_2SO_3, je auf 100 ccm gelöst) mit CO_2 und mischt sie unter fortwährendem Durchleiten von CO_2. Der zuerst entstehende geringe Nd. verschwindet bei weiterem Durchleiten von CO_2 wieder. Bei gelindem Erwärmen unter gleichzeitigem Einleiten von H entsteht eine grüne Fällung, während die Fl. ihre grüne Färbung beibehält. Gef. Atomverhältnis $Ni : SO_3 = 1.466 : 1$. Das Salz ist mithin nahezu anderthalbfach basisch. — 2. Erhitzt man das grüne Filtrat von (1) nunmehr einige Zeit zum Sieden, so entsteht ein reichlicher hellgrüner Nd. Die Fl. war gleichfalls noch grün gefärbt und roch schwach nach SO_2, enthielt also wohl noch normales, durch SO_2 in Lsg. gehaltenes Sulfit. Gef. Atomverhältnis $Ni : SO_3 = 1.423 : 1$, also dem von (1) nahe kommend. K. SEUBERT u. M. ELTEN (*Z. anorg. Chem.* **4**, (1893) 90).

			SEUBERT u. ELTEN. Nach (1).
3Ni	175.8	36.84	37.18
$2SO_3$	159.72	33.47	34.55
2(OH)	33.92	7.11	
$6H_2O$	107.76	22.58	
$2NiSO_3,Ni(OH)_2,6H_2O$	477.20	100.00	

C. *Nickelsulfat.* a) *Basisches.* — Zu S. 65, hinter Z. 20 v. u. — Hier einfügen:

β^1) $5NiO,SO_3$. — Bei der Einw. von Alkali auf $5NiO,2SO_3$. SP. U. PICKERING (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 261; *J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1981; *C.-B.* **1908**, I, 600).

β^2) $5NiO,2SO_3$. — Bei der Einw. von Alkali auf $5NiO,3SO_3$. SP. U. PICKERING.

β^3) $5NiO,3SO_3$. — Bei der vollständigen Fällung von $NiSO_4$ durch kaustische Alkalien. SP. U. PICKERING.

b) *Neutrales.* $NiSO_4$. α) *Wasserfreies.* — Zu S. 66, Z. 21 v. o. — Absorption von NO durch die wäßrige Lsg. (s. S. 1401) nach G. HÜFNER (*Z. physik. Chem.* **59**, 421; *C.-B.* **1907**, II a, 516):

Temperatur	Druck	v Gef.	v Ber.
	760.0		25.40
20.2°	654.7	23.00	23.04
20.2°	629.8	22.54	22.48
20.2°	609.5	22.03	22.02
20.15°	591.7	21.65	21.62
20.14°	573.4	21.18	21.21

a (locker chemisch gebundener Anteil) = 8.3146; b (einfach absorbierter Anteil) = 0.022493; α (Absorptionskoeffizient) = 0.08311. — Verhält sich wie ein vollständig indifferentes Salz und vermindert die Löslichkeit von NO in W. Gef. Absorptionskoeffizient für NO: 0.0245, für $NiSO_4$, gesättigt bei 20°. F. L. USHER (*Z. physik. Chem.* **62**, 622; *C.-B.* **1908**, II, 381).

Zu S. 66, Z. 5 v. u. — Ist in Lsg. bei 55.5° zu 0.045% hydrolysiert. KAHLENBERG, DAVIS u. FOWLER (*J. Am. Chem. Soc.* **21**, (1889) 1). — Die elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse ergab folgende Werte:

$NiSO_4$. $v = 32$.

Element: H_2 | $NiSO_4$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

Tage	EMK.	π_1	$[H^\cdot] \times 10^3$
0	0.5031	0.0569	0.186
1	0.4966	0.0634	0.230
3	0.4962	0.0638	0.244
4	0.5023	0.0577	0.192
5	0.5003	0.0597	0.207
6	0.4998	0.0602	0.211

Demnach scheint die größte Aenderung nach 24 Stunden aufzutreten.

Element: H_2 | $NiSO_4$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode.

v	EMK.	π_1	$[H^\cdot] \times 10^4$	100 H	$K_1 \times 10^{12}$	$K \times 10^8$
4	0.5302	0.0298	0.647	0.013	0.14	0.42
8	0.5362	0.0238	0.512	0.020	0.13	0.52
16	0.5400	0.0200	0.440	0.035	0.17	0.77
32	0.5518	0.0082	0.278	0.044	0.09	0.62
64	0.5637	—0.0037	0.175	0.056	0.04	0.49
				Mittel:	0.11	

Es wird also stärker hydrolysiert als $CoSO_4$ (s. dieses) und zwar: $Ni^{\cdot\cdot} + 2OH' \gtrless Ni(OH)_2$ mit $k \times 10^{12} = 0.11$. H. G. DENHAM (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 260; *J. Chem. Soc.* **93**, 60; *C.-B.* **1908**, I, 789; *Z. anorg. Chem.* **57**, 391; *C.-B.* **1908**, I, 1670).

β) Wasserhaltiges. 4. *Mit* 6 *Mol.* H_2O. c) *Sonstige physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 69, Z. 6 v. u. — D. 2.036. B. GOSSNER (*Ber.* **40**, 2374; *C.-B.* **1907**, IIa, 503).

Zu S. 70, Z. 1 v. o. — Spez. Wärme: 0.313; Atomwärme: 82.3. KOPP (*Ann. Suppl.* **3**, 290; *J. B.* **1864**, 49).

5. *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Zu S. 72, Z. 26 v. o. — Hält beim Trocknen in der Leere des Kathodenlichts das siebente Wassermolekül ungefähr ebenso fest wie Eisenvitriol. F. KRAFFT (*Ber.* **40**, (1907) 4773; *C.-B.* **1908**, I, 340).

Zu S. 73, Z. 5 von Abschnitt γ). — Dissoziation und molekulare Leitfähigkeit (a. a. O. auch Zahlen für 10° und 35°) nach H. C. JONES u. C. A. JACOBSON (*Am. Chem. J.* **40**, (1908) 390).

V	Dissoziation in %		Mol. Leitfähigkeit		Temperaturkoeffizienten		
	0°	25°	0°	25°	0° bis 10°	10° bis 25°	25° bis 35°
2	26.6	26.2	28.77	54.58	0.96	1.08	0.98
8	37.5	36.9	40.38	77.06	1.38	1.50	1.39
16	44.1	43.3	47.78	90.44	1.62	1.76	1.64
32	50.6	49.6	54.78	103.5	1.84	2.01	1.95
128	68.3	67.2	73.95	140.3	2.59	2.69	2.81
512	86.0	85.1	93.12	177.5	3.16	3.52	3.60
1024	92.7	92.9	100.4	193.8	3.44	3.93	4.08
2048	100.0	100.0	108.3	208.7	3.72	4.21	4.52

Nickel, Stickstoff und Schwefel. B. *Nickelsulfat-Diamid.* $NiSO_4,3N_2H_4$. — Zu S. 75, Z. 15 v. o. — Zu einer Lsg. von 25 g $NiSO_4$ in 50 ccm W. und 150 ccm starken NH_3 werden 20 ccm N_2H_4,H_2O hinzugefügt. Beim Erwärmen der klaren Lsg. auf dem Wasserbade setzt sich allmählich B) als rotvioletter, an den Wänden fest haftender Nd. ab. Mit W. gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Scheint Kristallwasser zu enthalten. Gef. 2.54% W., ber. für ½ Mol. H_2O: 3.46%. H. FRANZEN u. O. v. MAYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 265; *C.-B.* **1909**, I a, 346).

	Berechnet.	H. FRANZEN u. O. v. MAYER. Gefunden.	
Ni	23.38	23.21	23.13
N	33.55	32.95	33.76

Zu S. 78, Z. 26 v. o. — Hier einfügen:

H[1]. *Nickeldithionattrihydrazin*, $NiS_2O_6,3N_2H_4$. — Man versetzt eine wss. Lsg. von 50 g $NiSO_4,7H_2O$ mit einer wss. Lsg. von 75 g BaS_2O_6 und filtriert vom ausgeschiedenen $BaSO_4$ ab. Das Filtrat wird mit NH_3 versetzt, der blaue Nd. mit NH_3 im Ueberschuß und 20 ccm N_2H_4 vermischt. Bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade entsteht eine tiefblaue klare Lsg., die in einer Kältemischung abgekühlt wird. Mit A. und Ae. gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute 10 g. — Rotviolettes, kristallinisches, sehr leicht zersetzliches Pulver. Ll. in NH_3. — Nicht ganz rein erhalten. Gef. 23.15% N, ber. 26.73%. H. FRANZEN u. O. v. MAYER.

J. *Nickeldithionat-Ammoniak.* $NiS_2O_6,6NH_3$. — Zu S. 78, Z. 34 v. o. — Wenn man in eine wss. Lsg. von E) Ammoniak einleitet, so nimmt es 6 Mol. davon auf. Wenn man das so entstehende blaue Prod. auf 100° erhitzt oder längere Zeit in der Luftleere stehen läßt, verliert es 2 Mol. NH_3, wird blaugrün und nimmt dann im Eudiometer die beiden Mol. NH_3 wieder auf. — Ber. 10.60% NH_3; gef. 11.48, 10.17%. W. PETERS (*Ber.* **41**, 3180; *C.-B.* **1908**, II, 1231).

Nickel und Chlor. A. *Nickelchlorid.* II. *Normales Salz.* a) *Wasserfreies.* $NiCl_2$. Zu S. 83, Z. 40 v. o. — Freie Bildungsenergie (für die B. aus metallischem Ni und Cl bei Atmosphärendruck): 74400 cal. M. DE KAY THOMPSON u. M. W. SAGE (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 714; *C.-B.* **1908**, II, 931).

Zu S. 84, Z. 4 v. o. — Die elektrometrische Bestimmung der Hydrolyse ergab im Element: H_2 | $NiCl_2$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode $K_1 \times 10^5 = 0.30$ (Mittel). Also wird $NiCl_2$ nach: $NiCl^{\cdot} + OH' \gtrless NiCl(OH)$ mit $k \times 10^5 = 0.30$ hydrolysiert. H. G. DENHAM (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 260; *J. Chem. Soc.* **93**, 62; *C.-B.* **1908**, I, 789).

Zu S. 84, Z. 20 v. o. — Gibt beim Erhitzen der wss. Lsg. im Bombenrohr einen hellgrün gefärbten, amorphen Niederschlag. H. W. FISCHER (*Habilitationsschrift*, *Breslau* **1908**; *C.-B.* **1909**, I a, 261). — Ueber die Einw. von H_2O_2 auf alkoh. Lsgg. von $NiCl_2$ bei Ggw. von KOH, s. NiO_2,H_2O, S. 1399.

Zu S. 84, Z. 38 v. o. — $NiCl_2$, erhalten durch Glühen von reduziertem pulvrigen Ni in Cl und nachherige Sublimation, verbindet sich nicht mit Piperidin. Die Struktur der prächtigen gelben Blättchen bleibt beim Kochen mit Piperidin vollständig erhalten und die Fl. ist frei von Ni und Chlor. A. WERNER (*Z. anorg. Chem.* **15**, (1897) 13).

Zu S. 84, Z. 14 v. u. — Zusatz von 1 bis 1.5 ccm n.-Lsg. von $NiCl_2$ zu einer leicht alkal. Lsg. von der Zus.: 2.5 n-NaCl-Lsg 37.5 ccm, Meerwasser (0.52-n.) 2.5 ccm, W. 60 ccm, erhöht deren Wirksamkeit im Hervorrufen der parthenogenetischen Entw. von Strongylocentrotus lividus. Y. DELAGE (*Compt. rend.* **143**, 863; *C.-B.* **1907**, I a, 359).

γ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Zu S. 85, Z. 3 v. u. — Dampfdruck der Lösungen: LESCOEUR (*Ann. Chim. Phys.* [6] **19**, 533; *C.-B.* **1890**, I, 788).

Zu S. 88, hinter Z. 4 v. u. — Hier einzufügen:

C. *Nickelchloridhydrazin.* α) *Mit* 2 *Mol.* N_2H_4. $NiCl_2,2N_2H_4$. — Eine h. wss. Lsg. von 25 g $NiCl_2$ in 100 ccm W. wird mit 40 ccm 50%ig. N_2H_4,H_2O gemischt. Der sofort entstehende, dicke, blauweiße, schwammige Nd. wird mit W. gewaschen und in der Luftleere über KOH und H_2SO_4 getrocknet. — Sehr feines, blauweißes Pulver; ll. in NH_3 und in verd. Säuren. — Gef. 28.44% N; ber. 28.98%. — H. FRANZEN u. O. v. MAYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 262; *C.-B.* **1909**, I a, 346).

β) *Mit* 3 *Mol.* N_2H_4. $NiCl_2,3N_2H_4$. — 12 g $NiCl_2,6NH_3$ werden mit 40 ccm 50%ig. N_2H_4,H_2O übergossen. Schon in der Kälte tritt Lsg. mit

blauer Farbe ein. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade entweicht NH_3 und β) scheidet sich aus. Man trocknet im Vakuumexsikkator über KOH und H_2SO_4. Ausbeute 10 g. — Violettrotes, kristallinisches Pulver. Ll. in verd. Säuren mit grüner Farbe. H. Franzen u. O. v. Mayer.

	Berechnet.	H. Franzen u. O. v. Mayer Gefunden.	
Ni	25.98	26.05	26.23
N	37.29	37.24	37.14
Cl	31.88	30.87	30.93

E. *Ammoniumnickelchlorid.* a) $NH_4Cl,NiCl_2,6H_2O$. — Zu S. 90, Z. 14 v. o. — Aus der hellgrünen Mischung von $NiCl_2$ und NH_4Cl werden eingeschnürte Würfel mit sehr kräftiger Doppelbrechung erhalten, bei denen die Anwachspyramiden optisch positiv einachsige Kristalle sind. Nach der Analyse sind hier 10.27 % $NiCl_2,2H_2O$ dem NH_4Cl beigemengt. Dann scheiden sich aus der dunkler gewordenen Lsg. bläulichgrüne, monokline Würfel von NH_4Cl, $NiCl_2$, $6H_2O$ aus. A. Johnsen (*N. Jahrb. Miner.* **1903**, II, 93; *C.-B.* **1904**, I, 743).

Zu S. 90, Z. 21 v. o. — Rhombisch. 0.97586 : 1 : 0.68672. Würfel und Tafeln. D. 1.645. A. Johnsen (*N. Jahrb. Miner.*, Beilage **23**, 237; *C.-B.* **1907**, Ib, 1594).

Nickel und Brom. A. *Nickelbromid.* $NiBr_2$. a) *Wasserfreies.* — Zu S. 90, Z. 1 v. u. — 3. Man erhitzt NiO in gasförmigem HBr unter geringem Zusatz von S_2Cl_2. Letzteres darf man nur so weit erhitzen, daß sein Dampf 60° bis 90° heiß ist. Das HBr-Gas darf nicht durch das fl. S_2Cl_2 hindurchgeleitet werden. F. Bourion (*Compt. rend.* **145**, 243; *C.-B.* **1907**, IIa, 1053).

Zu S. 91, Z. 2 v. o. — Nach (3) prächtig kristallisiert. Lachsfarben. F. Bourion.

Zu S. 91, Z. 9 v. u. — Hier einzufügen:

B. *Nickelbromidhydrazin.* α) *Mit* 2 *Mol.* N_2H_4. $NiBr_2,2N_2H_4$. — Eine h. wss. Lsg. von $NiBr_2$ wird mit h. 50 %ig. N_2H_4,H_2O gemischt; es entsteht sofort ein bläulichweißer Nd. Mit W. gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. — Blauweißes Pulver; ll. in NH_3 und verd. Säuren. H. Franzen u. O. v. Mayer.

	Berechnet.	H. Franzen u. O. v. Mayer. Gefunden.	
N	19	20.13	19.85
Br	56.54	55.55	55.19

β) *Mit* 3 *Mol.* N_2H_4. $NiBr_2,3N_2H_4$. — 20 g $NiBr_2,6NH_3$ werden mit 40 ccm 50 %ig. N_2H_4,H_2O auf dem Wasserbade erwärmt. Aus der entstehenden, blaugefärbten Lsg. entweicht bei weiterem Erwärmen NH_3 und es fällt allmählich ein rotvioletter grobkristallinischer Nd. aus. Mit W., A. und Ae. gewaschen und im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 und KOH getrocknet. Ausbeute 14 g. — Rotviolettes, kristallinisches Pulver; ll. in verd. Säuren mit grüner Farbe. Das lufttrocken aufbewahrte Präparat zeigt schon nach zwei Tagen Zersetzungserscheinungen. — Beim Erhitzen entweicht N_2H_4 bzw. dessen Zersetzungsprodukte, und wasserfreies $NiBr_2$ bleibt zurück. — Ist gegen W. weit weniger empfindlich als Kobaltbromiddihydrazin. H. Franzen u. O. v. Mayer.

	Berechnet.	H. Franzen u. O. v. Mayer. Gefunden.		
Ni	18.64	18.83	19.26	18.60
N	26.75	26.82	27.07	26.96
Br	50.77	50.30	50.43	

Nickel und Jod. A. *Nickeljodid.* II. *Normales Salz.* NiJ_2. a) *Wasserfreies.* — Zu S. 93, Z. 9 v. o. — 4. Man bringt in ein an einem Ende geschlossenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase Nickeldraht und, durch einen kleinen Bausch von ausgeglühtem Asbest davon getrennt, J, zieht die Röhre aus, evakuiert sie, erhitzt das Ni zur Austreibung der in demselben enthaltenen Gase auf 500° und schmilzt die Röhre zu. Man neigt den das J enthaltenden Teil der Röhre etwas nach unten und erhitzt die das Ni enthaltende Hälfte in einem Gasofen auf 500°, die andere das J enthaltende Hälfte in einem Luftbade. M. Guichard (*Compt. rend.* **145**, (1907) 807; *C.-B.* **1908**, I, 7). [Analysen fehlen.]

Zu S. 93, Z. 14 v. o. — Nach (4) dunkelgrau gefärbte Blättchen. M. Guichard. — Vereinigt sich mit 1.2-Disulfiden zu beständigen Verbb. L. Tschugaeff (*Ber.* **41**, 2222; *C.-B.* **1908**, II, 417). [Beschreibung der Verbb. fehlt.]

B. *Nickeljodat.* $Ni(JO_3)_2$. a) *Wasserfreies.* — Z. S. 93, Z. 16 v. u. — Hier einfügen:

		Meusser.	
Ni	14.37	14.34	14.26
JO_3	85.63	85.32	
$Ni(JO_3)_2$	100.00		

F. $2JCl_3,NiCl_2,8H_2O$. — Zu S. 95, Z. 2 v. u. — Lies Weinland u. Schlegelmilch statt Weinland Schlegelmilch.

Nickel und Phosphor. A. *Nickelphosphid.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 96, Z. 24 v. u. — Durch die thermometrischen und mkr. Untersuchungen von Legierungen des Ni mit P bis zu einem Maximalgehalt von 35.6 % P wurde die Existenz der Phosphide Ni_5P_2, Ni_3P und Ni_2P eindeutig erwiesen. N. Konstantinoff (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 743; *C.-B.* **1908**, II, 1673).

Zu S. 96, hinter Abschnitt A, a). — Hier einfügen:

a¹) Ni_3P. — Kristallisiert in rhombischen Tafeln. N. Konstantinoff.

b) Ni_5P_2. — Zu S. 96, Z. 13 v. u. — Tritt in zwei polymorphen Formen auf, von denen die α-Form bei 1025° in die β-Form übergeht, die bei 1185° schmilzt. Die β-Form bildet mit Ni_2P feste Lsgg. bis zu einem Maximalgehalte von 29.5 Atomproz. P. Beim Abkühlen zerfallen diese Mischkristalle bei 1000° in α-Ni_5P_2 und Ni_2P. N. Konstantinoff.

c) Ni_2P. — Zu S. 97, Z 13 v. o. — Lies Granger (*Compt. rend.* **123**, (1896) 176; *Bull. soc. chim.* [3] **15**, (1896) 1086; *Ann. chim. phys* [7] **14**, (1898) 51) statt Granger u. Didier (*Bull. soc. chim.* [3] **23**, (1900) 506; *C.-B.* **1900**, I, 1012).

Zu S. 97, Z. 19 v. o. — Ist durch außerordentlich große Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet; lange, stahlgraue Nadeln. N. Konstantinoff.

D. *Nickelsubphosphat.* $Ni_2P_2O_6,12H_2O$. — Zu S. 98, Z. 4 v. u. — Bei der Einw. von $K_2H_2P_2O_6$ auf überschüssiges $NiSO_4$ und beim Versetzen des dabei erhaltenen grün gefärbten Filtrats mit Kaliumacetat. C. Bansa (*Z. anorg. Chem.* **6**, 143; *C.-B.* **1894**, I, 816). [Analysen fehlen.]

Zu S. 101, hinter Z. 21 v. u. — Hier einfügen:

J¹. *Nickelnitrilotrimetaphosphat.* $NiNP_3O_7,H_2O$. — Aus nicht zu saurer Lsg. der Säure und $NiSO_4$. — Flockige, apfelgrün gefärbte M., die beim Schütteln zu einem terpentinartigen Brei zusammenfließt. — Frisch und getrocknet unl. in verd. Säuren. — $(NH_4)_2S$ zers. sehr langsam; wss. NH_3 und Lsgg. von $(NH_4)_2CO_3$ lösen nicht. — Beim Erhitzen im Röhrchen wird das Salz zunächst grau, dann unter Schmelzen rötlich und schäumt hierbei nur wenig. — Gef. 21.0 % Ni; ber. 21.18 %. A. Mente (*Ann.* **248**, (1888) 257).

Zu S. 101, hinter Verb. K. — Hier einzufügen:

K[1]. *Nickelamidophosphate.* a) *Normales.* — Durch doppelte Umsetzung aus dem Kaliumsalz. — Fast farbloser amorpher Nd. L. in Essigsäure und in Ammoniak. H. N. Stokes (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 210).

b) *Saures.* — Aus dem Kaliumsalz. — Bildet sehr leicht übersättigte Lsgg., so daß es schwer zur Kristallisation gebracht werden kann. — Kleine kristallinische Körner. Wl. in Wasser. H. N. Stokes.

Zu S. 101, hinter Z. 6 v. u. — Hier einfügen:

L[1]. *Nickelthiophosphid.* $Ni_3(PS_3)_2$. — Konnte nicht dargestellt werden. Ferrand (*Compt. rend.* **122**, 621; *C.-B.* **1896**, I, 833).

M. *Nickelsulfophosphit.* Ni_3PS_3. — Zu S. 101, letzte Z. v. u. — *Compt. rend.* **122**, 621; *C.-B.* **1896**, I, 833.

P. *Nickelsulfopyrophosphat.* $Ni_2P_2S_7$. — Zu S. 101, Z. 15 v. u. — *Compt. rend.* **122**, 886; *C.-B.* **1896**, I, 1185.

Nickel und Bor. A. *Nickelborid.* — Zu S. 102, Z. 5 v. u. — Hier einfügen:

a) Ni_2B. — Man erhitzt ein Gemenge von Ni mit etwa 5 % Bor in einer Porzellanröhre in H auf 1100° bis 1200° und unterwirft die Schmelze der Elektrolyse in einer Lsg. von $NiCl_2$, wobei die als Anode dienende Schmelze in ein Kristallpulver von Ni_2B zerfällt. — Schwach gelblich gefärbte, feine Nadeln. — $D.^{20}$ 8.0. — Wird durch HNO_3 lebhaft angegriffen; oxydiert sich an feuchter Luft und scheint von h. HCl langsam gelöst zu werden. — Gef. 8.5 % Bor. Binet du Jassoneix (*Compt. rend.* **145**, 240; *C.-B.* **1907**, IIa, 1052).

NiB. — Vor NiB ist b) einzufügen.

Zu S. 103, Z. 27 v. o. — Hier einfügen:

c) NiB_2. — Die mehr als 20 % Bor enthaltenden Schmelzen besitzen einen niedrigeren F. als die entsprechenden Bor-Eisen-Schmelzen (s. diese). Sie lassen sich im elektrischen Ofen mit schwächeren Strömen herstellen und lösen nur wenig Borkarbid auf. Schmelzen mit mehr als 27 % Bor (ber. für NiB_2: 27.2 % Bor) lassen sich unter den angegebenen Bedingungen nicht gewinnen. Binet du Jassoneix.

Nickel und Kohlenstoff. A. *Kohlenstoffnickel.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 104, Z. 14 v. o. — Ni besitzt große Neigung, im geschmolzenen Zustande C aufzunehmen. Während aber bei Fe und Co ein großer Teil des C in dem erkalteten Metalle im chemisch verbundenen Zustande verbleibt, ist der von Ni gelöste C fast nur als graphitischer C vorhanden. Als die höchste Kohlungsstufe des Ni muß die Legierung mit etwa 6.25 % C angesehen werden. W. Hempel (*Z. angew. Chem.* **17**, (1904) 300).

B. $Ni(CO)_4$. *Nickelkohlenoxyd, Nickeltetracarbonyl, Nickelkarbonyl.* a) *Darstellung.* — Zu S. 105, Z. 6 v. o. — Die Ausbeute an $Ni(CO)_4$ ist am höchsten, wenn man die Einwirkungstemperatur bei der Behandlung von Nickelerzen usw. mit CO möglichst genau auf 40° bis 50° hält, was dadurch geschehen kann, daß man ein Kühlmittel durch Gänge der Verflüchtigungsvorrichtung leitet, über welche das Gut geführt wird. The Mond nickel co. Ltd. (*D. R.-P.* 177964 (1905); *C-B.* **1907**, Ia, 917). — Da CO bei 15° bis 750° auf Fe einwirkt, ist die aus unreinem Ni_2O_3 dargestellte Verb. stets eisenhaltig. Beim Stehen, selbst in einer Kältemischung, scheidet sich eine braune, Fe enthaltende Verb. ab, die stark an den Wandungen des Rohres adhäriert: manchmal setzt sich auch eine apfelgrüne flockige Verb. ab, die wie die erstere Ni und Fe enthält. Nach dem Abgießen der Fl. über dem Nd. explodierte das braune Prod. ohne sichtliche Ursache, wobei sich die Gefäßwandung mit einer undurchsichtigen Schicht von Ni und Fe überzog. Auch beim

Mischen des Dampfgemenges der von dem Nd. abgegossenen Fl. mit O im Eudiometerrohre trat eine heftige Explosion ein. V. WARTHA (*Chem. Ztg.* **15**, 916; *C.-B.* **1891**, II, 338).

b) *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 105, Z. 18 v. u. — S. auch J. DEWAR u. H. O. JONES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, 229; *C.-B.* **1908**, I, 1246).

c) *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 107, Z. 12 v. u. — Setzt sich mit J in komplexer Rk. um, selbst wenn einer der beiden reagierenden Stoffe im Ueberschusse angewendet wird. Liegt $Ni(CO)_4$ in einem großen Ueberschusse vor, so verläuft die Rk. zunächst stetig, bis sie ohne vorherige Anzeichen plötzlich aufhört. FR. E. EVERARD LAMPLOUGH (*Proc. Chem. Soc.* **22**, (1906) 280; **24**, (1908) 29; *C.-B.* **1907**, I a, 28; **1908**, II, 132).

C. *Nickelkarbonat.* b) *Normales.* $NiCO_3$. α) *Wasserfreies.* — Zu S. 109, Z. 17 v. u. — Wird durch wss. NH_4Cl unter Entw. von CO_2 und NH_3 und B. von $NiCl_2$ zerlegt. L. SANTI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 673; *C.-B* **1904**, II, 1625).

F. *Nickelacetat.* $Ni(C_2H_3O_2)_2,4H_2O$. — Zu S. 110, Z. 8 v. u. — Dissoziation und molekulare Leitfähigkeit (a. a. O. auch Zahlen für 10° und 35°) nach H. C. JONES u. C. A. JACOBSON (*Am. Chem. J.* **40**, (1908) 391):

V	Dissoziation in %		Mol. Leitfähigkeit		Temperaturkoeffizienten		
	0°	25°	0°	25°	0° bis 10°	10° bis 25°	25° bis 35°
2	24.5	24.4	20.11	39.22	0.71	0.79	0.82
8	47.4	45.1	38.95	74.10	1.31	1.47	1.51
16	56.8	57.0	47.81	91.60	1.62	1.84	1.86
32	65.8	65.9	54.11	105.8	1.97	2.13	2.23
128	84.2	83.8	69.22	134.6	2.36	2.78	2.94
512	93.2	93.8	76.66	150.7	2.68	3.14	3.40
1024	95.6	95.8	78.65	153.9	2.72	3.20	3.52
2048	100.0	100.0	82.24	160.6	2.86	3.31	3.60

Zu S. 110, Z. 7 v. u. — Erhitzt man längere Zeit auf 100°, so verliert es Essigsäure, bleibt aber in k. W. vollständig l. Gelöst erregt es lebhaft die Oxydation von Hydrochinon und kann in bezug auf Aktivität sogar das Mn übertreffen, unterscheidet sich aber von letzterem in folgender Weise. Man kann die anfängliche Aktivität des Mn und Ni auf zweierlei Weise vermindern, entweder durch Verringerung der Erregermenge oder durch Zusatz von Essigsäure. Reduziert man die Aktivität des Mn durch Verdünnung, so wird auch die Aktivität entsprechend weniger dauerhaft, während eine Reduktion durch Säure sie im Gegenteile beständiger und sogar von Anfang an konstant machen kann. Beim Ni nimmt dagegen sowohl in dem einen, wie in dem anderen Falle die Oxydationsgeschwindigkeit schnell ab. A. JOB (*Compt. rend.* **144**, 1266; *C.-B.* **1907**, II a, 437).

Zu S. 112, Z. 20 v. o. — Hier einzufügen:

H. *Nickeloxalatdihydrazin.* $NiC_2O_4,2N_2H_4$. — Eine ammoniakalische Lsg. von NiC_2O_4 wird mit 50 % ig. N_2H_4,H_2O auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausfallende Pulver wird mit W. gewaschen und im Vakuumexsikkator über KOH und H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute nahezu quantitativ. H. FRANZEN u. O. v. MAYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 264; *C.-B.* **1909**, I a, 346).

	Berechnet.	H. FRANZEN u. O. v. MAYER. Gefunden.		
Ni	27.83	26.32	26.7	26.82
C	11.38	10.53	10.39	
N	26.63	26.33	26.37	
H	3.82	4.41	4.26	

T. *Nickelrhodanid.* $Ni(SCN)_2$. a) *Wasserfreies.* — Zu S. 115, Z. 14 v. u. — Vereinigt sich mit 1.2-Disulfiden und mit Diseleniden zu beständigen

Verbindungen. L. Tschugaeff (*Ber.* **41**, 2222; *C.-B.* **1908**, II, 417). [Die Verbb. mit Diseleniden sind nicht näher beschrieben.]

b) *Wasserhaltiges.* α) *Mit* $^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Zu S. 115, Z. 4 v. u. — Verliert durch Trocknen bei 150° sein Kristallwasser und addiert dann im Eudiometer mit NH_3 zusammengebracht unter Hellblaufärbung 6 Mol. NH_3, von denen es 3 Mol. im evakuierten Exsikkator abgibt. Es nimmt diese 3 Mol. im Eudiometer mit NH_3 in Berührung wieder auf. W. Peters (*Ber.* **41**, 3178; *C.-B.* **1908**, II, 1231).

β) *Mit* $1^1/_2$ *Mol.* H_2O. — Zu S. 115, Z. 2 v. u. — R. Cohn (*Dissert., Berlin* **1901**, 46).

U. *Nickelrhodanid-Ammoniak.* — Zu S. 116, Z. 9 v. o. — Hier einfügen:

a) $Ni(SCN)_2,3NH_3$. — $Ni(SCN)_2,6NH_3$ gibt im evakuierten Exsikkator 3 Mol. NH_3 (gef. nach 4 Tagen 2.849 Mol.) ab. — Das Prod. addiert leicht wieder 3 Mol. Ammoniak. W. Peters.

$Ni(SCN)_2,4NH_3$. — Vor der Formel ist b) einzufügen.

Zu S. 116, Z. 14 v. o. — *Z. anorg. Chem.* **58**, 270; *C.-B.* **1908**, II, 775.

Zu S. 116, Z. 21 v. o. — Hier einfügen:

c) $Ni(SCN)_2,6NH_3$. — 1. Bei 150° getrocknetes $Ni(SCN)_2$ absorbiert im Eudiometer mit NH_3 zusammengebracht 6 Mol. NH_3 (gef. bei 28° und 759 mm 5.926 Mol.). — 2. $Ni(SCN)_2,3NH_3$ nimmt im Eudiometer mit NH_3 in Berührung noch 3 Mol. NH_3 auf. (Gef. bei 22° und 756 mm 2.885 Mol.) — Hellblau. W. Peters.

Verbindungen von Nickelsalzen mit Aethylen-, Propylendiamin, Pyridin, Phenylhydrazin und anderen organischen Stoffen. (*Formulierung durchweg nach den Originalen.*)

I. *Von Nickelnitrat.* — Zu S. 116, Z. 2 v. u. — Hier einfügen:

a⁰) *Mit Phenylhydrazin.* $Ni(NO_3)_2,4C_6H_5,N_2H_3$. — Man gießt die ber. Menge Phenylhydrazin schnell und unter Rühren in eine 20%ige alkoh. Lsg. von $Ni(NO_3)_2$. — Hellblauer Nd. aus sehr dünnen mkr. rhomboidalen Blättchen. Verliert bei 100° nach und nach an Gewicht. Verbrennt bei 141°. L. in W. und in A., viel mehr in h. als in k., zu grünen Fll. Unl. in Ae.; ll. in Chloroform. J. Moitessier (*Compt. rend.* **125**, (1897) 184).

	Berechnet.	Moitessier. Gefunden.
Ni	9.53	9.55
N	22.78	22.92

9.55 ist das Mittel aus zwei Bestimmungen. J. Moitessier.

II. *Von Nickelsulfat.* — Zu S. 117, vor Z. 15 v. u. — Hier einschieben:

a¹) *Mit Phenylhydrazin.* $NiSO_4,5C_6H_5,N_2H_3$. — Darst. und Eigenschaften wie Verb. II, b, β) auf S. 288. — Durch Verdunsten der alkoh. Lsg. Prismen. Moitessier (*Compt. rend.* **125**, (1897) 715). [Analysen fehlen.]

a²). *Mit Trimethylendiamin.* $NiSO_4,2(NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2)$. — Wie das entsprechende Rhodanid (s. dieses). — Ll. Zeichnet sich ebenfalls durch bläulich-violette Farbe aus. L. Tschugaeff (*J. prakt. Chem.* [2] **76**, 88; *C.-B.* **1907**, IIa, 1062). [Keine näheren Angaben.]

Zu S. 118, unten. — Hier einfügen:

d¹) *Mit Phenylhydrazin und Anilin.* $NiSO_4,2C_6H_5.N_2H_3,C_6H_5.NH_2,2H_2O$. — Man rührt 1 Mol. fein gepulvertes $NiSO_4,7H_2O$ mit einem durch das gleiche

Vol. A. verd. Gemisch von 2 Mol. Phenylhydrazin und 3 Mol. Anilin an und wäscht nach mehreren Stunden mit A. völlig aus. — Grünlichweißes kristallinisches Pulver. Wl. in W. und in A.; unl. in Aether. J. MOITESSIER (*Compt. rend.* **128**, (1899) 1337). [Analysen fehlen.]

e) *Mit Pyridin.* — Zu S. 119, vor Absatz III. — Hier einfügen:

e[1]) *Pyridinsulfat-Nickelsulfat.* $2C_5H_5N.H_2SO_4,3NiSO_4,10H_2O$. — Man dampft die wss. Lsg. der Komponenten auf dem Wasserbade zur Trockene ein, nimmt den Rückstand in h. W. auf, filtriert, saugt die Kristalle ab, preßt zwischen Fließpapier und trocknet im Exsikkator über konz. H_2SO_4. — Grüne, vollkommen geruchlose Kristalle. An der Luft keine Zers. unter Verlust von C_5H_5N, doch verwittert das Salz leicht an der Oberfläche, indem es einen Teil seines Kristallwassers verliert. L. PINCUSSOHN (*Z. anorg. Chem.* **14**, (1897) 391).

	Berechnet.	PINCUSSOHN. Gefunden. (Mittel).
C_5H_5N	15.86	15.71
Ni	17.47	17.58

f) *Mit Anilin.* $NiSO_4,6C_6H_5.NH_2$. — Man gießt Anilin in eine stark konz. Lsg. von $NiSO_4$, erhitzt, läßt erkalten und wäscht mit A. Verwendet man festes Sulfat, so entstehen die Kristalle sofort im Anilin. — Blaßgrünes kristallinisches Pulver. Verbrennt bei erhöhter Temp. unter B. von NiO. Wl. in W., selbst in w.; unl. in Alkohol. D. TOMBECK (*Compt. rend.* **126**, (1898) 968; *Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, (1900) 391).

		TOMBECK.
Ni	8.27	8.25
SO_4	13.46	13.53
C	60.59	60.55
H	5.90	5.96
N	11.78	11.79
$NiSO_4,6C_6H_5.NH_2$	100.00	100.08

Im Original sind die gef. Zahlen zu 99.98 addiert. P.

III. *Von Nickelchlorid.* — Zu S. 119, vor III, a) einschieben:

a⁰) *Mit Phenylhydrazin.* α) $NiCl_2,2C_6H_5.N_2H_3$. — 1. Man fügt die wss. Lsg. von 4 g Phenylhydrazin zu der von 6 g Nickelchlorid (500 g W.), konzentriert und läßt erkalten. — 2. Man arbeitet mit 2.5 bzw. 1 Mol. in alkoh. Lsgg. — Bündel feiner Nadeln (1) oder blaßgrüner kristallinisch-körniger Nd. (2). Gegen 200° beginnt Zers., ohne daß es schmilzt oder breiig wird. Verbrennen auf Platinblech hinterläßt NiO. Wl. in k. W. und A., leichter in der Wärme und in angesäuertem W. Gibt die Rkk. des $NiCl_2$ und des Phenylhydrazins. J. VILLE u. J. MOITESSIER (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1243).

		VILLE u. MOITESSIER.
Ni	17.05	17.20
Cl	20.52	20.28
C	41.62	41.80
H	4.63	4.92
N	16.18	16.41
$NiCl_2,2C_6H_5.N_2H_3$	100.00	100.61

β) $NiCl_2,5C_6H_5.N_2H_3$. — Man gießt 6 %ige alkoh. Lsg. von 1 Mol. $NiCl_2$ in 12 Mol. Phenylhydrazin. — Lange rhomboidale Lamellen, nach dem Trocknen blaues Pulver. MOITESSIER (*Compt. rend.* **125**, (1897) 715). [Analysen fehlen.]

Zu S. 122, vor Abschnitt III, d). — Hier einfügen:

c[1]) *Mit Anilin.* α) *Nickelchlorid-Anilin.* $NiCl_2,2C_6H_5.NH_2$. — Aus β) bei 100°. — Gelbgrüne kleine Nadeln. E. LIPPMANN u. G. VORTMANN (*Ber.* **12**, (1879) 81).

	Berechnet.	LIPPMANN u. VORTMANN. Gefunden.	
Ni	18.67	18.86	
Cl	22.46	22.24	
C	45.57	44.78	44.74
H	4.43	4.46	3.6

β) *Nickelchlorid-Anilin mit Alkohol.* $NiCl_2,2C_6H_5.NH_2,2C_2H_5.OH$. — Man fällt alkoh. Lsg. von $NiCl_2$ mit Anilin. — Apfelgrüne kleine Nadeln. Gef. 22.311, 22.406 % $C_2H_5.OH$ (ber. 22.55). E. LIPPMANN u. G. VORTMANN.

c[2]) *Mit p-Toluidin.* α) *Nickelchlorid-p-Toluidin.* $NiCl_2,2C_7H_9N$. — Aus β) bei 100°. E. LIPPMANN u. G. VORTMANN.

β) *Nickelchlorid-p-Toluidin mit Alkohol.* $NiCl_2,2C_7H_9N,2C_2H_5.OH$. — Analog c[1], β). — Grün. E. LIPPMANN u. G. VORTMANN.

α)	Berechnet.	LIPPMANN u. VORTMANN. Gefunden.	β)	Berechnet.	LIPPMANN u. VORTMANN. Gefunden.
Ni	17.15	17.31	Ni	13.53	13.94
Cl	20.64	20.76	Cl	16.28	16.45
			$C_2H_5.OH$	21.10	21.00

IV. *Von Nickelbromid.* — Zu S. 123, hinter Z. 10 v. u. — Hier einfügen:

d) *Mit Phenylhydrazin.* — Es existiert eine kristallisierte Verb. MOITESSIER (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1308). — *Nickelbromid-Hexaphenylhydrazin*, $NiBr_2,6C_6H_5.N_2H_3$. — Eine h. wss. Lsg. von $NiBr_2$ scheidet auf Zusatz von $C_6H_5.NH.NH_2$ sofort einen blauvioletten, kristallinischen Nd. ab. — U. Mk. kleine Nädelchen. — Färbt sich an der Luft in kurzer Zeit braun. H. GROSSMANN u. F. HÜNSELER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 398).

	Berechnet.	GROSSMANN u. HÜNSELER. Gefunden.
Ni	6.76	7.10
Br	18.44	18.23

V. *Von Nickeljodid.* — Zu S. 123, vor Verb. V, a) einzuschieben:

a[0]) *Mit Phenylhydrazin.* $NiJ_2,6C_6H_5.N_2H_3$. — Man fügt zu 1 Mol. NiJ_2 in 10 % ig. alkoh. Lsg. nach und nach 6 Mol. Phenylhydrazin. (2 Mol. geben selbst nach mehreren Tagen keinen Nd.), wäscht den sehr reichlichen Nd. mit A., saugt ab, kristallisiert aus w. W. um, saugt ab und trocknet in der Luftleere. — Blaue rektanguläre Prismen und Blättchen, die mehrere Tage beständig sind. Der nicht aus W. umkristallisierte graublaue aus mk. Blättchen bestehende Nd. bräunt sich schon in einigen Stunden. Zers. sich unter 100°, beim Erhitzen an der Luft unter Abgabe von J und B. von NiO. L. in W. und in A., viel mehr in w. als in k. Ll. in Ae. und in Chloroform. MOITESSIER (*Compt. rend.* **124**, (1897) 1531):

	Berechnet.	MOITESSIER. Gefunden.
Ni	6.11	6.29
C	45.02	45.06
H	5.00	5.42

Die Verb. mit 1 Mol. H_2O würde 44.18 % C enthalten. MOITESSIER.

VI. *Von Nickelacetat.* — Zu S. 124, Anfang von Abschnitt VI. — Hier einfügen:

a) *Mit Phenylhydrazin.* $Ni(C_2H_3O_2)_2,3C_6H_5.N_2H_3$. — Man erhitzt einen geringen Ueberschuß von Phenylhydrazin in 20 %ig. alkoh. Lsg. mit gepulvertem Nickelacetat im Wasserbade mit Rückflußkühler etwa 1/4 Std., läßt erkalten, filtriert, wäscht mit k. A., saugt ab und trocknet in der Luftleere. — Grünlichblaue prismatische Kristalle. Verliert bei 100° allmählich Phenylhydrazin, wird gegen 140° gelb und bräunt sich bis 260°, ohne zu schmelzen. L. in W., in A. und in Chloroform, besonders in der Wärme, unl. in Ae. Die Lsgg. sind grün und geben die Rkk. des Ni und des Phenylhydrazins. J. MOITESSIER. (*Compt. rend.* **125**, (1897) 612). [Analysen fehlen.]

IX. *Von Nickelrhodanid.* — Zu S. 127, Z. 25 v. o. — Hier einschieben:

a°) *Mit Trimethylendiamin. Nickelrhodanid-Trimethylendiamin.* $Ni(SCN)_2,(NH_2.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2)_2$. — Aus Nickelsuccinimidoctohydrat oder einfacher aus $NiCl_2$, der Base und KSCN oder $(NH_4)SCN$. — Aus h. W. umkristallisiert kleine lilafarbene Nädelchen oder Prismen. Ziemlich wl. in k., besser l. in h. W.; fast unl. in A. und Ae. — Leitfähigkeit bei 25°: $\nu = 1000$, $\mu = 235.7$; $\nu = 2000$, $\mu = 260.0$. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* **39**, (1906) 3197).

	Berechnet.	TSCHUGAEFF. Gefunden.	
Ni	18.16	18.38	
N	26.06	26.10	
(OH)-Ionen	21.05	21.08	20.91

b) *Mit Propylendiamin.* β) *Dipropylendiaminnickelrhodanid.* $(Ni(C_3H_6.N_2H_4)_2)(SCN)_2$. — Zu S. 129, Z. 19 v. o. — Propylendiamin, mit Nickelsuccinimidoctohydrat und mit A. zusammengebracht, gibt eine rötlich violette Lsg. Wird nach dem Abdunsten des A. der Rückstand in W. aufgelöst und KSCN hinzugegeben, so scheidet sich diese Verb. aus. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* **39**, (1906) 3196).

Zu S. 129, Z. 22 v. o. — Wl. Nädelchen von blaßvioletter Farbe. — Gef. 25.76 % (OH)-Ionen, ber. 25.68 %. L. TSCHUGAEFF.

c) *Mit Pyridin.* α) *Tetrapyridinnickelrhodanid.* $Ni(SCN)_2,4C_5H_5N$. — Zu S. 129, Z. 12 v. u. — 2. Man löst 20 g käufliches Nickelchloridhydrat in 50 ccm h. A. und gibt eine Lsg. von 16.4 g KSCN in einem Gemische von 30 ccm A. und 20 ccm W. hinzu. Die noch warme Fl. wird dann sofort mit 100 ccm C_5H_5N versetzt und das Ganze gut durchgeschüttelt. Der sich fast momentan absetzende hellgrüne Nd. wird aus A. umkristallisiert. P. PFEIFFER u. M. TILGNER (*Z. anorg. Chem.* 58, 438; *C.-B.* **1908**, II, 775).

Zu S. 129, Z. 11 v. u. — GROSSMANN u. HÜNSELER. — Unter guter Ausbeute kleine grüne Nädelchen nach (2). — Geht unter der Einw. von J in $[Ni(C_5H_5N]_4,(SCN)_2],2J_2$ (s. dieses) über. — Gef. 13.22 % S; ber. 13.04 %. P. PFEIFFER u. M. TILGNER.

Zu S. 130, hinter Z. 5 v. o. — Hier einschieben:

γ) *Tetrapyridinnickelrhodanidperjodid.* $[Ni(C_5H_5N)_4,(SCN)_2],2J_2$. — Man überschichtet 4.9 g $Ni(C_5H_5N)_4(SCN)_2$ mit 15 ccm A. und gibt 7.6 g J hinzu. Das Gemisch wird nun etwa 2 Stdn. lang auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erwärmt, dann wieder abgekühlt und in eine Kristallisierschale gebracht. Nachdem der größte Teil des A. verdunstet ist, scheiden sich dunkelfarbige Kristalle ab, die auf Thon abgepreßt und aus wenig A. umkristallisiert werden. Mit A. gewaschen und auf Thon getrocknet. — Glänzende, kompakte,

schwarze Kristalle, die sehr der entsprechenden Co-Verb. gleichen. Sie zeigen vielfach rhombische Begrenzungsflächen. — Zers. sich beim längeren Aufbewahren an der Luft, indem die Oberfläche der Kristalle matt wird. — Verliert beim Erhitzen auf 100° C_5H_5N und den bei weitem größten Teil des J. — In W. fast unl.; wl. in k. A. und Ae.; ll. in C_5H_5N mit braungelber Farbe. — Wird beim Verreiben mit halb konzentrierter HCl zersetzt. P. PFEIFFER u. M. TILGNER.

	Berechnet.	PFEIFFER u. TILGNER. Gefunden.	
Ni	5.88	5.88	6.29
S	6.41	6.19	6.62
N	8.41	8.72	
J	50.87	50.53	50.99

c[1]) *Mit Anilin.* α) *Nickelrhodanid-Dianilin.* $Ni(SCN)_2,2C_6H_5.NH_2$. — Wie die Co-Verb. (s. diesen Bd., S. 295). — Hellblauer, aus mkr. kleinen Kristallnädelchen bestehender Nd. — Nahezu unl. in W.; l. beim Erhitzen in verd. Säuren, A. und Ae. — Wird bei 220° zersetzt. H. GROSSMANN u. F. HÜNSELER (*Z. anorg. Chem.* **46**, (1905) 392).

	Berechnet.	GROSSMANN u. HÜNSELER. Gefunden.
Ni	16.26	16.60
S	17.76	17.66

β) *Dianilinium-Nickelrhodanid.* $2C_6H_5.NH_3.SCN,Ni(SCN)_2$. — α) löst sich in HSCN beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe auf. Dampft man die Lsg. stark ein und läßt sie dann längere Zeit in der Luftleere stehen, so scheidet sich ein hellgrünes, kristallinisches Pulver ab. — Ll. in verd. Säuren und Alkohol. H. GROSSMANN u. F. HÜNSELER.

	Berechnet.	GROSSMANN u. HÜNSELER. Gefunden.
Ni	12.25	12.45
S	26.74	26.86

c[2]) *Mit Chinolin.* α) *Nickelrhodanid-Tetrachinolin.* $Ni(SCN)_2,4C_9H_7N$. — Aus der beim Vermischen von wss. $Ni(SCN)_2$ und alkoh. Lsg. von Chinolin entstehenden dunkelgrünen Fl. scheidet sich nach einiger Zeit ein grüner kristallinischer Nd. ab. — Glatt l. beim Erwärmen in W. und Alkohol. H. GROSSMANN u. F. HÜNSELER.

	Berechnet.	GROSSMANN u. HÜNSELER. Gefunden.
Ni	8.49	8.48
S	9.27	9.11

β) *Tetrachinolinium-Nickelrhodanid.* $4C_9H_8N.SCN,Ni(SCN)_2$. — Beim Zusammenbringen wss. Lsgg. von $Ni(SCN)_2$ und $C_9H_8N.SCN$ bildet sich zuerst eine vollkommen klare, dunkelgrüne Fl., die sich jedoch bald milchig trübt und nach kurzer Zeit grün gefärbte, zu dichten Büscheln vereinigte Kristalle von fächeriger Struktur abscheidet. — Monoklin. a : b : c = 1.1107 : 1 : 1.1418; β = 50°6′44″. — Ll. beim Erwärmen in W. und Alkohol. H. GROSSMANN u. F. HÜNSELER.

	Berechnet.	GROSSMANN u. HÜNSELER. Gefunden.
Ni	6.36	6.46
S	20.71	20 60

c[3]) *Mit Phenylhydrazin. Nickelrhodanid-Phenylhydrazin.* — Versetzt man eine h. wss. Lsg. von $Ni(SCN)_2$ mit $C_6H_5.NH.NH_2$, so scheidet sich augenblicklich ein hellblau gefärbter, kristallinischer Nd. ab, der aus mkr. kleinen Nädelchen besteht. Beim Liegen an der Luft wandelt sich die blaue Farbe in schmutzigbraun um und bei längerem Aufbewahren zersetzt sich das Salz vollständig. — L. beim Erhitzen in W. und verd.

Säuren; nahezu unl. in A. und Ae. — Je nachdem zur Darst. auf 1 Mol. $Ni(SCN)_2$ 6 oder 4 Mol. $C_6H_5.NH.NH_2$ verwendet werden, erhält man α) oder β). H. GROSSMANN u. F. HÜNSELER.

α) $Ni(SCN)_2,6C_6H_5.NH.NH_2$. — Dunkelblau gefärbt. — Gef. 6.93% Ni, 7.89% S; ber. 7.12, 7.78. H. GROSSMANN u. F. HÜNSELER.

β) $Ni(SCN)_2,4C_6H_5.NH.NH_2$. — Hellblau gefärbt. — Gef. 9.68% Ni, 10.62% S; ber. 9.66, 10.55. H. GROSSMANN u. F. HÜNSELER.

Zu S. 130, vor Z. 17 v. o. — Hier einschieben:

d[1]) *Mit 1.2 Disulfiden.* 1. *Methylverbindung.* $Ni(CH_3.S.CH_2.CH_2.S.CH_3)_2,(SCN)_2$. — Wie die Aethylverbindung (siehe 2)). Besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie 2). — Gef. 13.81% Ni; ber. 14.00. L. TSCHUGAEFF (*Ber.* **41**, 2225; *C.-B.* **1908**, II, 417).

2. *Aethylverbindung.* $Ni(C_2H_5.S.CH_2.CH_2.S.C_2H_5)_2,(SCN)_2$. — 10 g kristallisiertes $NiCl_2$ und 5 g $(NH_4)SCN$ werden in etwa 20 ccm W. gelöst und mit 3 ccm Diäthyläthylendisulfid einige Minuten lang gründlich durchgeschüttelt. Der in reichlicher Menge entstehende, in Klumpen zusammengeballte Nd. wird an der Pumpe filtriert, für kurze Zeit auf einen Thonteller gebracht, schließlich aus h. 80- bis 90%ig. A. umkristallisiert, und zwischen Fließpapier getrocknet. — Sehr schöne, hellblaue Nädelchen oder Prismen. — Verliert beim Erhitzen im Trockenschrank auf 100° unter Grünfärbung die Hälfte des Disulfids. Ist selbst bei 210° noch nicht geschmolzen. — In W. unl., zerfällt damit schnell unter Abscheidung des freien Disulfids in die Komponenten. L. TSCHUGAEFF.

	Berechnet.		TSCHUGAEFF. Gefunden.	
Ni	12.35	12.38	12.53	12.27
S	40.47	40.62	40.76	
N	5.91	6.23		

3. *Isoamylverbindung.* $Ni(C_5H_{11}.S.CH_2.CH_2.S.C_5H_{11})_2,(SCN)_2$. — Ist leicht auf ähnliche Weise wie 2) darzustellen. — Schöne hellblaue Blättchen. — Gef. 9.12% Ni; ber. 9.07. L. TSCHUGAEFF.

Nickel und Kalium. III. A. *Kaliumnickelsulfid.* a) $K_2Ni_3S_4$. — Zu S. 131, Z. 8 v. u. — 3. Entsteht immer beim Schmelzen von NiO, $NiSO_4$, $NiCO_3$ usw. mit überschüssigem Alkalikarbonat und S im PERROT'schen Ofen bei Tempp. zwischen Rotglut und Weißglut in verschiedener Ausbeute. Am günstigsten ist das Verhältnis 1 Tl. $NiSO_4$: 6 Tl S : 6 T. K_2CO_3. I. u. L. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **17**, I, 18; *C.-B.* **1908**, I, 928; *Gazz. chim. ital.* **38**, I, 635; *C.-B.* **1908**, II, 760).

Zu S. 132, Z. 4 v. o. — Nach (3) glänzende Kristallblättchen, die durch W., das dabei alkal. Rk. annimmt, hydrolytisch zerlegt werden. Die Formel ist nicht in K_2S,Ni_2S,NiS aufzulösen, da NiS, wasserfrei oder in der Hydratform, kristallisiert oder amorph, in H leicht, auch bei nicht zu hoher Temp.. zu Ni reduziert wird. Auch trifft die Annahme SCHNEIDER's nicht zu, daß nach: $K_2S,Ni_2S,NiS + H_2 = H_2S + K_2S + Ni_2S + NiS$ nur 1/4 des Gesamtschwefels als H_2S entwickelt wird; die Menge des S schwankt vielmehr je nach Dauer und Stärke des Erhitzens, und im Rückstande läßt sich metallisches Ni nachweisen. I. u. L. BELLUCCI.

VI. *Kalium, Nickel und Phosphor.* — Zu S. 133, Z. 15 v. u. — Hier einschieben:

A⁰. *Kaliumnickelsubphosphat.* a) *Saures.* $3K_2H_2P_2O_6,NiH_2P_2O_6,15H_2O$. — Man läßt zu einer Lsg. von etwa 20 g $K_2H_2P_2O_6,2H_2O$ in 80 ccm W. bei Zimmertemp. eine Lsg. von etwa 4 g $NiSO_4,7H_2O$ in etwa 30 ccm W. aus einer Pipette langsam unter Umrühren zufließen. Es entsteht zunächst

nur ein sehr geringer grün gefärbter Nd., der sich aber beim Stehen schnell vermehrt, nach 1 bis 2 Tagen abfiltriert, nur ganz wenig mit k. W. ausgewaschen und auf unglasiertem Porzellan getrocknet wird. Das Filtrat ist farblos und enthält nur Spuren von Ni. Läßt man umgekehrt $K_2H_2P_2O_6$ auf überschüssiges $NiSO_4$ einwirken, so erhält man normales Nickelsubphosphat. — Schön kristallinisch. — Verliert beim Liegen über H_2SO_4 im Exsikkator W., ohne daß das Gew. nach mehreren Monaten konstant wird, und färbt sich dabei gelblich. — Verliert bei 70° nur wenig, bei 100° das gesamte W. und wird rein gelb; dabei tritt schon Oxydation ein, welche bis 140° andauert. — Beim Glühen entsteht ein gelb gefärbtes Glas. — Rhombische Tafeln durch vorherrschendes Makropinakoïd (Einzelheiten a. a. O). Doppelbrechung stark. C. Bansa (*Z. anorg. Chem.* 6, 143; *C.-B.* 1894, I, 816).

		C. Bansa.			
K	19.45	19.64		20.36	
Ni	4.90	5.35	5.03	4.64	4.62
H	0.67				
P_2O_6	52.54	51.75	52.03	53.32	52.33
H_2O	22.44				
$3K_2H_2P_2O_6,NiH_2P_2O_6,15H_2O$	100.00				

b) *Normales.* $K_2NiP_2O_6,6H_2O$. — 3 g $NiSO_4,7H_2O$ werden in 20 ccm W. gelöst, zum Sieden erhitzt und unter Umrühren zu 100 ccm einer h. 5 g $K_4P_2O_6$ enthaltenden Lsg. tropfenweise zugesetzt. — Rein grüngefärbt, kristallinisch. — Wird bei 100° nach 6 Stunden hellgelb und verliert etwa 2 Mol., nach 9 Stunden etwa 3 Mol., nach 12 Stunden etwa 4 Mol. H_2O. Nach 18 Stunden betrug der Verlust 19.39 %; nach 8 stündigem Erhitzen auf 170° 20.36 %. — Wird beim direkten Erhitzen gelb und verwandelt sich dann plötzlich in eine schwarze Masse, die über dem Gebläse z. T. schmilzt und dabei gelb wird. C. Bansa.

		C. Bansa.	
K	19.35	20.12	
Ni	14.64	14.74	
P_2O_6	39.21	39.03	39.43
H_2O	26.80		
$K_2NiP_2O_6,6H_2O$	100.00		

VII. D. *Kaliumnickelcyanid.* $2KCN,Ni(CN)_2,H_2O$. — Zu S. 135, Z. 8 v. u. — Leitfähigkeit nach Wl. Kistiakowsky (*Z. physik. Chem.* 6, (1890) 99):

a	m. E. 18°	m. E. 25°	k
	$K_2Ni(CN)_4$ (129.5)	H_2O	18° (1.8)
0.00004133	125.3		
0.00008185	123.7 (?)		
0.0001978	124.6		
0.002041	119.6		
0.004042	118.3		
0.00977	114.0		
0.01864	110.2		
	$K_2Ni(CN)_4$ (129.5)	H_2O	18° (1.7)
0.00003806	127		
0.0000919	126.1	145	2.2 %
0.0001754	124.9	145.1	2.33 %
0.0003218	124.4	144.4	2.32 %
0.000951	122.5	141.7	2.2 %
0.001884	120.5		

a = g-Aeq. in 1000 g Lsg; m. E. 18° bzw. m. E. 25° = äqu. Leitfähigkeit bei 18° bzw. 25°; k = Temperaturkoeffizient pro Grad, dividiert durch die Leitfähigkeit bei 18°, ausgedrückt in Prozenten.

Gefrierpunktserniedrigung nach WL. KISTIAKOWSKY:

a	α	β	Ern.	i beob.
		$K_2Ni(CN)_4 + H_2O$ (259)		
12.5		0.4788	2.112	2.33
6.197	5.744	0.2885	1.131	2.51
3.111	2.944	0.120	0,58	2.56
1.58	1.47	0.061	0.309	2.69

a = Gehalt von wasserhaltigem Salz in 100 g W.; α = Gehalt von wasserfreiem Salz in 100 g W.; β = Gehalt von wasserfreiem Salz ausgedrückt in g-Mol. in 1000 g W.; Ern. = gef. Gefrierpunktserniedrigung in ^{0} C; i. beob. = das aus den Beobachtungen ber. Verhältnis zwischen der gef. und der theor. Erniedrigung.

Leitfähigkeit nach P. WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **23**, (1900) 375):

	v:	32	64	128	256	512	1024
$\frac{1}{2}[K_2Ni(CN)_4],H_2O]$	μ:	126.2	131.5	136.1	140.1	143.4	146.6

Δ = 20.4; $\mu\infty$ = 152.6. Hieraus folgt für die Wanderungsgeschwindigkeit des $Ni(CN)_4''$-Ions die Zahl 82. P. WALDEN. Vgl. auch BREDIG (*Z. physik. Chem.* **13**, (1894) 233, 236 u. 238).

Zu S. 136, Z. 17. v. o. — Wird durch die elektrolytische Dissoziation in die Ionen 2K· und $Ni(CN)_4''$ gespalten. Das Endprod. der Reduktionsvorgänge an der Kathode ist ein mit intensiv roter Farbe l., sehr unbeständiger, nicht isolierbarer Körper, der schon beim Stehen an der Luft schnell wieder zu $K_2Ni(CN)_4$ oxydiert wird. Die Beständigkeit des Anions $Ni(CN)_4''$ ist gering. Es tritt eine Spaltung in $Ni(CN)_2$ und $(CN)_2$ ein. Bei Anwendung einer Nickelanode wird das Ni der Anode vom naszierenden $(CN)_2$ stark angegriffen. An der Anode ist Entw. von O und NH_3 zu beobachten. H. VON HAYEK (*Z. anorg. Chem.* **39**, (1904) 254).

Nickel und Natrium. E. a) *Natriumnickelsubphosphat.* — Zu S. 139, hinter Z. 13 v. u. — Hier einfügen:

$Na_4P_2O_6,Ni_2P_2O_6,24H_2O$. — Bildet sich beim Versetzen des grünen Filtrats des mit einem Ueberschusse von $NiSO_4$ aus $K_2H_2P_2O_6$ erhaltenen Nd. mit Natriumacetat. C. BANSA (*Z. anorg. Chem.* **6**, 143; *C.-B.* **1894**, I, 816). Diese Zus. hat auch die Verb. von DRAWE (S. 139).

d) *Natriumnickelmetaphosphate.* γ) *Trimetaphosphate.* — Zu S. 140, Z. 3 v. u. — Hier einzufügen:

$Na_4NiO_6,2P_3O_6,8H_2O$. — C. G. LINDBOM (*Ber.* 8, (1875) 123). — Nähere Angaben fehlen.

Nickel und Baryum. Zu S. 142, hinter Z. 9 v. u. — Hier einfügen:

D[1]. *Baryumnickelsulfid.* BaS,4NiS. — Durch Erhitzen von 1 Tl. $NiCl_2$, $6H_2O$, 6 Tl. BaO und 6 Tl. S auf Weißglut. — Dunkelrot gefärbte Kriställchen. — L. in w. k. Salzsäure. J. u. L. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **17**, I, 18; *C.-B.* **1908**, I, 928; *Gazz chim. ital.* **38**, I, 635; *C.-B.* **1908**, II, 760).

		J. u. L. BELLUCCI.		
Ba	25.81	25.13	24.97	
Ni	44.09	44.61	44.57	
S	30.10			30.63
BaS,4NiS	100.00			

Zu S. 142, hinter Z. 1 v. u. — Hier einfügen:

F. *Baryumnickelrhodanid.* — Konnte wie das Ammoniumsalz (S. 116) nicht erhalten werden.

Nickel und Calcium. Zu S. 144, Z. 20 v. o. — Hier einfügen:

C[1]. *Calciumnickelsulfat.* — $NiSO_4$ gibt mit CaO ein basisches Sulfat mit sehr wenig $CaSO_4$. Wird ein Ueberschuß von CaO angewendet, so verliert das basische Salz fast die gesamte Säure und der Nd. besteht im wesentlichen aus einem Doppeloxyd von Ni und Ca. (Zus. nicht angegeben.) Sind größere Mengen von Na_2SO_4 in der zu fällenden Lsg. vorhanden, so steigt der Gehalt des Nd. an $CaSO_4$, doch löst sich dann wieder ein Teil des Ni wahrscheinlich unter B. eines Nickelnatriumsulfats. — Folgende Ndd. wurden erhalten:

Versuchsbedingungen:			Zus. der Niederschläge:		
$NiSO_4$	CaO	Na_2SO_4			
10	8	0	10 NiO	2 SO_3	0.11 CaO
10	24	0	10 NiO	0.34 SO_3	2.48 CaO
10	48	0	10 NiO	0.49 SO_3	3.64 CaO
10	8	0	10 NiO	2 SO_3	0.11 $CaSO_4$
10	8	17	10 NiO	1.74 SO_3	0.16 $CaSO_4$
10	8	52	10 NiO	1.91 SO_3	0.64 $CaSO_4$

Sp. U. Pickering (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 261; *J. Chem. Soc.* **31**, (1907) 1999; *C.-B.* **1908**, I, 601).

Zu S. 144, letzte Zeile v. u. — Hier einzufügen: Die Darst. eines Nickel-Polyhalits gelingt leicht. J. D'Ans (*Ber.* **41**, 1778; *C.-B.* **1908**, II, 19).

Nickel und Magnesium. A. a) *Nickelmagnesium.* — Zu S. 145. Z. 19 v. o. — Da Ni sich leicht in Mg löst, braucht man nur wenig über die Temp. des Beginns der Kristallisation zu erhitzen. — Resultate der *Abkühlungskurven*:

Gew.-Proz.		Primäre Kristallis. in °	Haltepunkte I		Haltepunkt II		Haltepunkt III	
Ni	Mg		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
100		1452						
99	1	1435	1060	20				
95	5	1272	1077	85				
92	8	1155	1080	105				
90	10		1084	130				
87	13	1097	1080	70				
85	15	1140	1082	50				
82	18	1145						
80	20	1144			769	20		
75	25	1145			769	30		
70	30	1139			767	60		
65	35	1112			769	110		
60	40	1072			767	130	499	10
55	45	997			768	145	509	20
50	50	930			765	80	508	20
40	60	652					512	60
35	65	537					512	90
30	70	536					512	70
20	80	515					513	30
10	90	637					512	10
	100	651						

Auf dem Kurvenaste FE (Zustandsdiagramm s. Original) ist Ni mit den Schmelzen im Gleichgewicht. Im Punkte E bei 1082° kristallisiert die Schmelze eutektisch, bei einer Zus. von 89 % Ni. Bei dieser Konz. schneiden die Kurven der primären Kristallisation die Horizontale ee' und die eutektischen Zeiten erreichen hier ihr Maximum. Da noch bei 1 % Mg ein deutlicher Haltepunkt gefunden wurde, und da die Zeiten auf der Horizontalen ee' erst bei 0 % Mg Null werden, so kristallisiert aus der Schmelze reines Ni. — Im Punkt D kristallisiert die Verb. Ni_2Mg (s. diese) aus der Schmelze. — Bei 768° reagiert Ni_2Mg mit der Schmelze C unter B. einer zweiten Verb., der wahrscheinlich die Formel $NiMg_2$ (s. dieses) zukommt. — Der zweite eutektische Punkt B liegt bei 512° und einer Konzentration von 34 % Ni. — Längs der Kurve A B scheidet sich primär Mg aus.

Zwischen 100 % und 89 % Ni war primär ausgeschiedenes Ni, umgeben vom Eutektikum, zu sehen. — Von 89 % bis 83 % Ni sind die primär ausgeschiedenen Kristalle von Ni_2Mg

von demselben Eutektikum umgeben. — Zwischen 83 und 55 % Ni sind deutlich zwei Kristallarten, Ni_2Mg und $NiMg_2$, zu sehen. — Bei 35 % Ni sieht man die primär ausgeschiedenen Kristalle von $NiMg_2$ umgeben von gut ausgebildetem lamellaren Eutektikum B. — Von 35 % Ni an bis zum Mg sieht man reines, vom Eutektikum B umgebenes Mg.

Auf eine empfindliche Magnetnadel wirken die Legierungen von 100 % bis 55 % Ni ein.

Magnetische Umwandlung der Ni-Mg-Legierungen:

Gehalt an Ni in Gew.-Proz.	Verlust der Magnet. beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnet. beim Abkühlen in °
100	355	340
90	350	345
85	355	335
82	235	230
75	235	235
65	230	235

G. Voss (*Z. anorg. Chem.* **57**; 61; *C.-B.* **1908**, I, 807).

b) Ni_2Mg. — Kristallisiert im Punkte D (Zustandsdiagramm s. Original) aus Ni-Mg-Schmelzen. — Für die Formel sprechen folgende Daten: 1. Die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temp. der Horizontalen e' verschwindet bei 82.6 % Ni. 2. Bei 768° verschwindet die Zeitdauer auf der Horizontalen Cc bei 82.9 % Ni. 3. Ein Schliff mit 83 % Ni war homogen. (Ber. für Ni_2Mg: 82.8 % Ni). — Bildet sich vielleicht, wie Ni_3Sn_2 (s. dieses) aus zwei fl. Schichten. — Reagiert mit der Schmelze C bei 768° unter B. von $NiMg_2$ (s. dieses). — Kristallisiert in dünnen blätterförmigen Kristallen, die sich leicht spalten lassen. Die frische Schliffläche hat eine rötliche Farbe und läuft an der Luft schnell an. — Bei 235° wandeln sich die magnetisierbaren Kristalle in unmagnetisierbare um. G. Voss.

c) $NiMg_2$. — Bei 768° reagiert Ni_2Mg (s. dieses) mit der Schmelze C (Zustandsdiagramm s. Original) unter B. einer zweiten Verb., der wahrscheinlich diese Zus. zukommt. Bei Wärmeentziehung würde demnach die Verb. sich nach: $NiMg_2 \gtrless Ni_2Mg +$ Schmelze C bilden. — Auf der Horizontalen Cc wurde ein deutlich ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer bei 55 % Ni gefunden (ber. für $NiMg_2$: 54.65 % Ni), doch traten Umhüllungserscheinungen auf. — Für die Formel $NiMg_2$ spricht noch der Umstand, daß nach Extrapolation aus den eutektischen Zeiten bei 512° der Legierungen mit 35 % und 40 % Ni, wo Umhüllungen nicht auftreten können, die Zeitdauer der Kristallisation bei 54.9 % Ni Null wird. — Besteht meistenteils aus großen Blättern. G. Voss.

Nickel und Aluminium. A. *Aluminium-Nickel.* — Zu S. 146, Z. 24 v. o. — Zwischen 0 % bis 27 % Ni bestehen die Legierungen aus der primär ausgeschiedenen Verb. $NiAl_6$, umgeben von sekundär ausgeschiedenem Al. Zwischen 27 % bis 50 % Ni finden sich in den Legierungen zwei Schichten, welche durch einen Hammerstoß leicht voneinander zu trennen sind Hier ist die Existenz zweier im fl. Zustande ineinander unl. Verbb $NiAl_6$ und $NiAl_2$ anzunehmen. L. Guillet (*Génie civ.* **41**, (1902) 170 u. 394). Diese Angabe kann nicht bestätigt werden, denn nach gutem Umrühren erhält man keine Schichten; nicht einmal eine ausgesprochene Saigerung ist zu bemerken. A. G. C. Gwyer (*Z. anorg. Chem.* **57**, 133; *C.-B.* **1908**, I, 1034). — In den Legierungen mit mehr als 50 % Ni ist auf Grund mk. Befunde die Existenz der Verbb. Ni_2Al und Ni_8Al anzunehmen. L. Guillet. Auch diese Vermutung konnte nicht bestätigt werden. A. G. C. Gwyer. — Wegen der außerordentlich großen Wärmeentwicklung, welche immer bei dem Zusammenschmelzen von Ni und Al zwischen den Konzentrationen 40 % bis 90 % Ni bei etwa 1300° eintritt, müssen in diesem Gebiete Magnesiaschmelzröhren statt Porzellanröhren benutzt werden. Da bei 1300° die beiden Metalle nicht selten explosionsartig aufeinander wirkten, wurden die Legierungen von 40 % bis 90 % Ni durch allmählichen Zusatz von Ni zu geschmolzenem Al bei 1350° hergestellt, darauf immer bis 1650° erhitzt und dann die *Abkühlungskurven* bestimmt. Bei

1600° greifen die Schmelzen das Schutzrohr des Thermoelements stark an. — Die Versuchsergebnisse sind folgende:

Gew.-Proz. Ni	(abgewogen) Al	Ausscheidung einer Kristallart Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Temp. des 1. Haltepunktes in ° C	Zeit des 1. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in ° C	Zeit des 2. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 3. Haltepunktes in ° C	Zeit des 3. Haltepunktes in Sek.	Umwandlungstemperaturen in ° C	Zeit der Umwandlung in Sek.
Reines Al		655									
2.5	97.5	648		630	70					552	3
5.0	95.0	634		622	90					555	10
7.5	92.5	637		627	150					555	17
10.0	90.0	653		630	140					557	10
15.0	85.0	725		620	120					544	12.5
20.0	80.0	784		630	90					552	14
25.0	75.0	827		629	70					552	11
30.0	70.0	876		624	65	838	25			546	10
35.0	65.0	?		623	40	840	35			545	5
40.0	60.0	?		624	15	825	25			542	3
41.9	58.1	1132				836	20			?	?
45.0	55.0	?				846	20	1135			
50.0	50.0	1359				851	15	1131	15		
52.0	48.0	1396				839	15	1139	25		
60.0	40.0	1617						1124	10		
65.0	35.0	1629						1112	2		
75.0	25.0	1555	1502								
80.0	20.0	1493	1407								
81.25	18.75	1480	1391							Temp. der magnetischen Umwandlungen	
82.5	17.5	1456		1375							
85.0	15.0	1386		1365							
87.5	12.5	1371								50	
90.0	10.0	1398	1370							85	
95.0	5.0	1438	1396							210	
Reines Ni		1451								390	

Die Kurve des *Beginnes der Kristallisation* setzt sich aus fünf Aesten zusammen und weist folgende charakteristische Punkte auf (Zustandsdiagramm s. Original): einen eutektischen Punkt B bei 6 % Ni, zwei Knicke C und E bei 27 %, bzw. 42 % Ni, ein Maximum G bei 68 % Ni und einen Minimalpunkt H bei 87 % Ni. Die Kurve des Beginnes der Kristallisation sinkt vom F. des reinen Ni zum Punkte H, bei 1371° und 87.5 % Ni, und steigt dann wieder bis zum Maximum G, bei ungefähr 1640° und 68.4 % Ni.

Aus den an Ni reicheren Schmelzen scheidet sich beim Abkühlen nicht reines Ni, sondern eine Reihe Al enthaltender Mischkristalle aus. Zwischen 100 % bis 87.15 % Ni zeigen die Abkühlungskurven deutlich ausgeprägte Kristallisationsintervalle, und dementsprechend konnte u. Mk. konstatiert werden, daß diese Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen. — Zwischen 81 % bis 87.5 % Ni findet man bei 1370° auf den Abkühlungskurven Haltepunkte von sehr geringer Zeitdauer. Dementsprechend sind diese Legierungen nach gewöhnlicher Abkühlung nicht homogen, sondern sie bestehen aus zwei Kristallarten, aus einem hellen von Säuren schwer angreifbaren Strukturelement und aus einem dunklen von Säuren leichter angreifbaren Strukturelement. Die Mischungslücke bei 1370° scheint sich bei tieferen Tempp. etwas zu ändern. Denn die Legierung mit 85 % Ni, welche nach gewöhnlicher Abkühlung aus zwei Kristallarten bestand, wurde nach dem Erhitzen auf 1050° während 16 Stunden vollständig homogen. Erhitzt man dieselbe Legierung eine Viertelstunde lang auf 1225°, so bleibt sie homogen, wird aber beim Erhitzen auf 1350° während einer Viertelstunde wieder inhomogen. Der bei 1370° gesättigte Mischkristall H wird also bei genügend langsamer Abkühlung nickelreicher, wodurch die Legierungen von 87.5 % bis 85 % Ni bei tieferen Tempp. homogen werden. Hierauf deutet auch die Form der Kurve HH' hin.

Andererseits scheint sich auch die Konzentration des bei 1370° gesättigten Mischkristalles g bei tieferen Tempp. zu ändern, und zwar nimmt hier der Gehalt an Ni mit sinkender Temp. ab. Denn die unter gewöhnlichen Bedingungen abgekühlte Legierung mit 81.25 % Ni

besteht aus zwei Strukturelementen. Erhitzt man diese Legierung auf 1375° während einer Viertelstunde, schreckt sie dann ab, so wird sie homogen, während das Erhitzen auf 1350° und 1250° diesen Effekt nicht hervorruft. Hieraus folgt, daß die Konzentration des bei 1370° gesättigten Mischkristalls g mit abnehmender Temp. sich zu kleineren Nickelwerten verschiebt. Die Legierung mit 79% Ni ist fast vollständig homogen, so daß dieselbe zu der folgenden Reihe von Mischkristallen zu rechnen ist. Diese Reihe von Mischkristallen erstreckt sich von 68.4% bis 80% Ni, und auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 75% und 80% Ni finden sich deutlich ausgeprägte Kristallisationsintervalle. Die mkr. Unters. der Legierungen mit 77.5%, 75.7%, 68.4% Ni ergibt, daß diese Legierungen aus unter sich homogenen Polyedern bestehen. Die Verb. NiAl bildet also durch Aufnahme von Ni eine Reihe von Mischkristallen, die von 68% bis 81% Ni reicht. Bei tieferen Tempp. spalten die Mischkristalle von 81% bis 79% Ni etwas Ni ab und werden dadurch inhomogen.

Das *magnetische Verhalten* der beiden Reihen von Mischkristallen (Hh und Gg) ist folgendes: Die sich dem Ni anschließende Reihe von Mischkristallen ist magnetisierbar, wenn auch ihre magnetische Permeabilität von 100% bis 85% Ni außerordentlich stark abnimmt; dagegen sind die Legierungen, welche aus Mischkristallen der Verb. NiAl mit Ni bestehen, nicht magnetisierbar. Die Legierungen von 80% bis 85% Ni, welche Gemenge der beiden gesättigten Mischkristalle g und h darstellen, müßten eine Magnetisierbarkeit zeigen, die mit dem Gehalte am nickelreicheren gesättigten Mischkristall h zunimmt. Die Tempp., bei denen die magnetische Permeabilität der nickelreicheren Legierungen beim Erhitzen verschwindet und beim Abkühlen wieder eintritt, fallen mit wachsendem Al bis 85% Ni sehr schnell. — Gründe für die Existenz der Verbb. NiAl, $NiAl_2$ und $NiAl_3$ s. bei diesen.

Beim Abkühlen der Legierungen zwischen 41.9% bis 0% Ni wurde bei 550° ein sehr geringer *Wärmeeffekt* bemerkt, dessen Zeitdauer sehr klein war. Diese Zeitdauern scheinen zuerst von 0% bis 7% Ni zu wachsen, dann bei einem etwas kleineren Werte fast konstant zu werden und schließlich bei 41.9% Ni zu verschwinden. — Legierungen mit 5%, 15%, 30% Ni wurden sowohl auf 500° während 30 Stunden erhitzt, als von 600° abgeschreckt, ohne jedoch irgend eine augenscheinliche Veränderung ihrer Struktur zu erleiden. — Nach der Abhängigkeit der Wärmeeffekte bei 550° von der Konzentration müßte man vermuten, daß Al mit $NiAl_3$ bei 550° zu einer neuen Verb. zusammentritt, doch konnte u. Mk. die Existenz dieser Verb. nicht nachgewiesen werden. A. G. C. Gwyer.

Zu S. 146, Z. 25 v. o. — Hiervor einschieben:

a⁰) Ni_8Al. — L. Guillet nimmt auf Grund mkr. Befunde die Existenz dieser Verb. neben Ni_2Al in Legierungen mit mehr als 50% Ni an. Diese Vermutung konnte von A. G. C. Gwyer nicht bestätigt werden.

a⁰⁰) Ni_2Al. — Wird von L. Guillet auf Grund mkr. Befunde neben Ni_8Al in den Legierungen mit mehr als 50% Ni angenommen. A. G. C. Gwyer konnte diese Vermutung nicht bestätigen.

a⁰⁰⁰) NiAl. — Auf der Kurve des Beginnes der Kristallisation (s. A.) liegt wahrscheinlich das Maximum bei einer Konzentration, die der Formel NiAl entspricht, doch konnte diese Vermutung nicht direkt erwiesen werden. — Die beiden Tatsachen, aus denen die Existenz der Verb. NiAl mit Sicherheit folgt, sind: 1. die Zeitdauer der Kristallisation verschwindet bei 1130° bei 68% Ni; 2. in der Legierung mit 67.5% Ni findet sich eine geringe Menge einer neuen Kristallart, deren Menge mit abnehmendem Gehalte an Ni schnell zunimmt, während die Legierung mit 68.4% Ni, deren Zus. der Verb. NiAl entspricht, vollständig homogen ist. A. G. C. Gwyer.

a) $NiAl_6$. — Zu S. 146, Z. 22 v. u. — Findet sich nach L. Guillet mit $NiAl_2$ in den zwei Schichten, die in den Legierungen mit 27% bis 50% Ni entstehen. Nach A. G. C. Gwyer erhält man hierbei keine Schichten.

b) $NiAl_3$. — Zu S. 146, Z. 15 v. u. — Auf dem Kurvenaste EC (s. A.) scheidet sich die Verb. $NiAl_2$ (s. diese) primär aus und diese Kristalle reagieren bei 835° mit der Schmelze C unter B. von $NiAl_3$. Da bei dieser Rk. Unterkühlungen von 10° bis 16° regelmäßig auftreten, so kann auf Grundlage der Zeitdauer der Rk. bei 835° die Zus. dieser Verb. nicht bestimmt werden. Doch verschwindet die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 630° bei denjenigen Schmelzen, aus denen

sich primär die Verb. $NiAl_2$ ausgeschieden hat, bei 42 % Ni, und ferner bei 42 % Ni auch die Zeitdauer der Rk. bei 550°. Die Formel der Verb. ist demnach aller Wahrscheinlichkeit nach $NiAl_3$ (ber. 41.9 % Ni). Außerdem konnte bei Exponieren der Legierung mit 41.9 % Ni auf 800° nachgewiesen werden, daß nach achtstündiger Erhitzung die Legierung mit 41.9 % Ni vollständig homogen wird. — Kristallisiert primär in langen Kristallnadeln. — Bei 6 % Ni wird die Kurve des Beginnes der Kristallisation von $NiAl_3$ von der Kurve des Beginnes der Kristallisation von Al bei 630° geschnitten. Dementsprechend wurde in der Legierung mit 7.5 % Ni noch ein wenig $NiAl_3$ gefunden, während in der Legierung mit 5 % Ni schon deutlich primär ausgeschiedenes Al nachgewiesen werden konnte. A. G. C. Gwyer.

Zu S. 146, hinter Z. 10 v. u. — Hier einfügen:

c) $NiAl_2$. — In den Legierungen mit 27 % bis 50 % Ni finden sich zwei Schichten, welche durch einen Hammerstoß leicht voneinander zu trennen sind. Hier ist die Existenz zweier, im fl. Zustande ineinander unl. Verbb. $NiAl_2$ und $NiAl_6$ anzunehmen. L. Guillet. — Man erhält so keine Schichten. Bei 1130° bildet sich durch Rk. der Schmelze von der Zus. des Punktes E (s. A.) auf die Kristalle NiAl die Verb. $NiAl_2$. Da aber die Kristalle der Verb. NiAl von der neu gebildeten Kristallart $NiAl_2$ umhüllt werden, so reicht die Zeitdauer der folgenden Rk. bei 835° über die Konzentration von $NiAl_2$ hinaus. Doch konnte durch Exponieren der Legierungen mit 45 %, 50 % und 52 % Ni festgestellt werden, daß nach dem Exponieren nur die Legierung mit 52 % Ni vollständig homogen wurde. — Scheidet sich auf dem Kurvenaste EC primär aus. A. G. C. Gwyer.

Zu S. 146, hinter Z. 7 v. u. — Hier einfügen:

B[1]. *Aluminiumnickelsulfid* (?). — Ein Gemenge von Al und Ni im Verhältnis von 2 Al : 1 Ni liefert beim Erhitzen in H_2S rötlich gefärbte Blättchen, die sich an der Luft schnell dunkel färben. M. Houdard (*Compt. rend.* **144**, 1114; *C.-B.* **1907**, IIa, 285).

Nickel und Silicium. C. *Nickelsilicofluorid.* $NiSiFl_6,6H_2O$. — Zu S. 151, Z. 22 v. u. — *Ber.* **40**, 2375; *C.-B.* **1907**, IIa, 503.

D. *Magnesiumnickelsilikate.* — Zu S. 152, Z. 10 v. o. — Hier einfügen: Unter den Produkten von dem Vesuvausbruch April 1906 fand E. Casoria (*Ann. R. Scuola Sup. Agricolt. di Portici* 7, (1907) ein neues Nickelmineral von der Zus. 35.014 % SiO_2, 44.750 % Nickeloxyd, 4 528 % MgO, Spuren Co, Fe, Al und Ca, 4.528 % H_2O bei 100° und 9.811 % Verlust bei Rotglut. Es handelt sich um ein Silikat von Ni und $Mg(OH)_2$, dem geringe Mengen eines anderen Silikats der Zus. 39.756 % SiO_2, 19.348 % Nickeloxyd, 26.808 % MgO, Spuren Co und Fe, sowie 13.888 % H_2O bei 100° und bei Rotglut beigemengt waren. E. Casoria. — Wahrscheinlich war ein Teil des Ni dieses Minerals infolge der starken Acidität in Lsg. gegangen. G. Paris (*Staz. sperim. agrar. ital.* **41**, 321; *C.-B.* **1908**, II, 1287).

c) $3(Ni,Mg)O,2SiO_2,2H_2O$. — Natürlich als *Nepouit.* — Hexagonale Tafeln oder Prismen. D. 2.47 bis 3.24. Härte 2 bis 3. — Je nach dem Gehalt an Ni lebhaft grün bis matt gelbgrün gefärbt. Etwas dichroitisch, zweiachsig, deutlich doppelbrechend; behält letztere Eigenschaft auch beim Glühen bei, wird aber dann opak. Muß als nickelführender Antigorit gelten. E. Glasser (*Compt. rend.* **143**, (1906) 1173; *C.-B.* **1907**, Ia, 499; *Bull. soc. franç. minér.* **30**, 17; *C.-B.* **1907**, Ib, 1347).

Nickel und Chrom. Zu S. 152, vor Z. 23 v. o. — Hier einfügen:

I°. *Chromnickel.* — Da Cr noch oberhalb 1560° zähflüssig ist, gelingt es häufig erst nach mehrmaligem Schmelzen homogene Legierungen zu erhalten. — Daten der *thermischen Analyse*:

Gew.-Proz. Ni	Gew.-Proz. Cr	Temp. des Beginns der Kristallisation in °	Temp. des Endes der Kristallisation in °
100		1452	
98	2	1450	1445
90	10	1445	1318
80	20	1430	1375

Gew.-Proz. Ni	Cr	Temp. des Beginns der Kristallisation in °	Temp. des Endes der Kristallisation in °
70	30	1402	1344
60	40	1377	1331
50	50	1332	1307
45	55	1318	1295
42	58	1290	
40	60	1345	1311
30	70	1507	1370
20	80	1545	?
10	90	1550	?
	100	1553	

Die Kurve des *Beginnes der Kristallisation* der Ni-Cr-Schmelzen (Zustandsdiagramm s. Original) besteht aus zwei Aesten, die sich in einem Punkte schneiden. Auf ihnen scheiden sich einerseits an Ni, andererseits an Cr reiche Mischkristalle aus. Bei der nickelreichen Mischkristallreihe ist das Kristallisationsintervall auf den Abkühlungskurven deutlich ausgeprägt. Bei der chromreichen Reihe ist der thermische Effekt jedoch so klein und das Intervall so groß, daß das Ende der Kristallisation bei 10% und 20% Ni nicht mehr bestimmt werden konnte. Die Kurve des Beginnes der Kristallisation verläuft hier am Anfang fast horizontal, um erst bei 30% Ni stark abzufallen. Eine Rk. im festen Zustande konnte nicht nachgewiesen werden.

Legierungen von 100% bis 70% Ni sind vollständig homogen. Man sieht große Polygone der nickelreichen Mischkristallreihe, umgrenzt von feinen Linien. — Zwischen 70% und 43% Ni sind die Mischkristalle nicht mehr in dem Grade homogen. Die Polygone sind noch gut zu erkennen, jedoch ist der nickelreichere Kern der Kristalle stärker geätzt und daher dunkler, als die chromreichen Grenzflächen. — Bei der tiefsten Temp. des Beginnes der Kristallisation, bei 42% Ni, zeigte dagegen ein Schliff eutektische Struktur. Offenbar hat man es hier mit einer Mischungslücke zu tun und aus einer Schmelze von dieser Zus. kristallisieren die Endglieder beider Mischkristallreihen gleichzeitig.

Schon bei 90% Ni ist die Magnetisierbarkeit des Ni bei Zimmertemperatur verschwunden. Bei einer Legierung mit 98% Ni trat der Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen bei 255° (für Ni bei 355°), die Wiederkehr bei 240° (für Ni bei 336°) ein. G. Voss (*Z. anorg. Chem.* 57, 58; *C.-B.* **1908**, I, 807).

I. *Nickel, Chrom und Sauerstoff.* — Zu S. 152, hinter der letzten Z. v. u. — Hier einfügen:

c) NiO,Cr_2O_3. — Vgl. W. E. Guertler (*D. R.-P.* 182200 (1904); *C.-B.* **1907**, Ib, 1518).

C. *Nickeldichromat.* $2NiCr_2O_7,3H_2O$. — 5.5 g $NiCO_3$ (70% NiO) werden mit einer Lsg. von 10.5 g CrO_3 in 7.5 ccm W. in einem weiten Rohr mit Rückflußkühler in einem Oelbade gekocht. Wenn das Karbonat vollständig gelöst ist, wird der Kühler entfernt und die filtrierte Fl. verdampft, bis sich an der Oberfläche Kristalle abscheiden. Hierauf wird der Kühler wieder aufgesetzt und die Lsg. gekocht, bis sich gut entwickelte Kristalle an den Wänden des Rohres zeigen. Die k. Fl. wird mit wenig W. verd. und schnell an der Pumpe filtriert, worauf die Kristalle mit wenig W. gewaschen und mit A. und Ae. getrocknet werden. — Glänzendes Kristallpulver von der Farbe des Ag_2CrO_4. Scheint u. Mk. aus rotbraunen, durchsichtigen Prismen zu bestehen. — Langsam l. in k. W., schneller l. beim Erwärmen. — Zerfließt an der Luft. S. H. C. Briggs (*Z. anorg. Chem.* 56, 246; *C.-B.* **1908**, I, 335).

	Berechnet.	Briggs. Gefunden.	
NiO	24.74	24.98	
CrO_3	66.31	66.61	66.41

II. C. *Ammoniumnickelchromat.* $(NH_4)_2CrO_4,NiCrO_4,6H_2O$. — Zu S. 153, Z. 11 v. u. — 3. Durch Vermischen von 50 ccm einer 2n.-Lsg. von $(NH_4)_2CrO_4$ und 20 ccm einer ebensolchen Lsg. von $NiCl_2$ entsteht zunächst eine klare Fl., aus welcher nach kurzer Zeit grün gefärbte Kristalle in großer Menge ausfallen. Die dann über den Kristallen stehende braungrün gefärbte, anfangs klare Lsg. beginnt sich bald zu trüben und einen dunkelrotbraunen Nd. abzuscheiden. Man filtriert daher die grünen Kristalle sofort nach ihrer Abscheidung ab, wäscht sie mit wenig k. W. nach und preßt sie schnell zwischen Filtrierpapier ab. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 58, 421; *C.-B.* **1908**, II, 760).

		GRÖGER.
NH_3	7.83	7.88
NiO	17.17	17.20
CrO_3	46.01	45.90
H_2O	28.99	
$(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2,6H_2O$	100.00	

D. *Ammoniumnickelchromat-Ammoniak.* $(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2,2NH_3$. — Zu S. 154, Z. 1. v. o. — Benutzt man bei der Darst. von E. anstatt einer von NH_3 freien eine solches enthaltende Lsg. von $(NH_4)_2CrO_4$, so entsteht diese Verbindung. GRÖGER.

Zu S. 154, Z. 3 v. o. — Dunkelbrauner, kristallinischer Nd. — Zerstäubt beim Erhitzen und liefert als Glührückstand grünlichgraues Nickelchromit. Wird durch genügend große Mengen von W. unter Abscheidung von basischem Nickelchromat zersetzt. GRÖGER.

		GRÖGER.
NH_3	18.87	18.35
NiO	20.69	20.45
CrO_3	55.44	55.11
H_2O	4.99	
$(NH_4)_2Ni(CrO_4)_2,2NH_3$	99.99	

Zu S. 154, hinter Z. 3 v. o. — Hier einfügen:

b) $2(NH_4)_2CrO_4,2NiCrO_4,3NH_3,H_2O$. — Läßt man in 50 ccm einer 2n.-Lsg. von $(NH_4)_2CrO_4$ 5 ccm 2n.-Lsg. von $NiCl_2$ einfließen, so scheidet sich aus der anfangs klaren Mischung bald ein rotbrauner, aus mkr. kleinen Prismen bestehender Nd. aus. — Zerstäubt beim Erhitzen und hinterläßt als Glührückstand grünlichgraues Nickelchromit. Wird durch genügend große Mengen von W. unter Abscheidung von basischem Nickelchromat zersetzt. GRÖGER.

		GRÖGER. Gefunden.	Molekularverhältnis NiO	: NH_3	: CrO_3	: NH_4Cl
	Prozente.					
NH_3	19.64					
NiO	16.40	Im Rohniederschlag	1	3.659	2.124	0.038
CrO_3	55.93	In der Mutterlauge	0	0.124	0.124	0.038
H_2O	0.53	Im Reinniederschlag	1	3.535	2.000	0

Zu S. 155, hinter Z. 14 v. o. — Hier einschieben:

IV[1]. *Verbindungen von Nickelchromat und Nickeldichromat mit organischen Stoffen.*

a) *Von Nickelchromat. Mit Aethylendiamin. Nickelchromatäthylendiamin.* $NiCrO_4,3C_2H_4.N_2H_4$. — Entsteht bei der Einw. eines Ueberschusses von Aethylendiamin auf ein Gemisch von $K_2Cr_2O_7$ und $NiSO_4$ in W. — Kleine dunkelgelbe Prismen. N. PARRAVANO u. A. PASTA (*Gazz. chim. ital.* 37, II, 252; *C.-B.* **1907**, IIb, 1922).

	Berechnet.	Parravano u. Pasta. Gefunden.
Ni	16.52	16.51
Cr	14.66	14.27
N	23.71	23.73

b) *Von Nickeldichromat.* α) *Mit Aethylendiamin.* 1. $NiCr_2O_7,2C_2H_4.N_2H_4$. — Aus der Mischung von $K_2Cr_2O_7$ und $NiSO_4$ durch 10 %ige wss. Lsg. von Aethylendiamin (ber. Menge für 2 oder 3 Mol.). — Dunkelrote Kristalle. N. Parravano u. A. Pasta.

	Berechnet.	Parravano u. Pasta. Gefunden.
Ni	14.92	15.28
Cr	26.35	27.06
N	14.20	14.24

2. $NiCr_2O_7,3C_2H_4.N_2H_4$. — Bei Zusatz des Gemisches von $K_2Cr_2O_7$ und $NiSO_4$ in möglichst wenig W. zu 3 Mol. Aethylendiamin. — Hellrote prismatische Kristalle aus Wasser. N. Parravano u. A. Pasta.

	Berechnet.	Parravano u. Pasta. Gefunden.
Ni	12.95	12.94
Cr	22.87	22.31
N	18.48	18.44

β) *Mit Anilin. Nickeldichromatanilin.* $NiCr_2O_7,4C_6H_5.NH_2$. — Aus $NiSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $C_6H_5.NH_2$ und W. — Ziegelrotes Pulver; bei ruhigem Kristallisieren rote Kristallkrusten. N. Parravano u. A. Pasta.

	Berechnet.	Parravano u. Pasta. Gefunden.
Ni	9.11	9.31
Cr	16.10	16.68
N	8.67	9.04

γ) *Mit Pyridin. Nickeldichromatpyridin.* $NiCr_2O_7,4C_5H_5N$. — 1. Aus einer Lsg. äquimol. Mengen von $NiSO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ in sehr wenig W. und Pyridin. N. Parravano u. A. Pasta (*a. a. O.*; *Z. anorg. Chem.* 57, 240; *C.-B.* 1908, I, 1150). — 2. 3 g $NiCO_3$ (70 % NiO) und 7.5 g CrO_3 werden in 300 ccm H_2O gelöst und die Lsg. so lange mit einem Gemisch von C_5H_5N mit 3 Vol. H_2O in der Hitze versetzt, wie sich der zuerst gebildete Nd. beim Schütteln löst. Man filtriert und läßt abkühlen. S. H. C. Briggs (*Z. anorg. Chem.* 56, 256; 58, 120; *C.-B.* 1908, I, 335 u. 2133). — Hellrote feine Prismen. N. Parravano u. A. Pasta. Glänzende rotbraune Kristalle. Leitfähigkeit der Lsg.:

v	128	256	512	1024
μ	113.0	122.3	130.9	138.5

S. H. C. Briggs. — Aus sd. W. unter geringer Zers. umkristallisierbar. Die wss. Lsg. gibt mit Alkali eine schwache Trübung. N. Parravano u. A. Pasta.

	Berechnet.	Parravano u. Pasta. Gefunden.
Ni	9.97	10.01
Cr	17.61	17.40
N	9.49	9.35

		Briggs.
NiO	12.64	12.76
CrO_3	33.86	33.68
C_5H_5N	53.5	54.1
$NiCr_2O_7,4C_5H_5N$	100.00	100.54

Nickel und Wolfram. F. *Nickelborowolframat.* $2NiO,9WO_3,B_2O_3,18H_2O$. — Zu S. 157, Z. 23 v. o. — Die Werte für die Löslichkeit schwanken außerordentlich. Ihr Maximalwert beträgt nur 261.6 Tl. Salz auf 100 Tl. W. bei 21.2°. — $D_4^{15.75}$ der Lsgg.: 2.2959, $D_4^{15.90}$: 2.2956. — Das durch die dunkelgrün

gefärbte Lsg. gegangene Licht einer elektrischen Glühlampe von 16 Kerzen zeigte im Spektrum von Rot und Gelb nur Spuren. Am stärksten tritt Grün und Blau auf; Violett ist bedeutend schwächer. Demgemäß sieht man vom Wasserstoff nur H_β, vom Helium die Linien des Orange, Grün, Blaugrün, Blau und, wenn auch nur sehr schwach, das Violett. Von diesen wurden bestimmt: $n_{He\ orange\ 20^0} = 1.4946$; $w_{He\ blaugrün\ 20^0} = 1.5037$; $w_{He\ blau\ 20^0} = 1.5046$; $w_{He_\beta} = 1.5047$. Die sichersten Werte sind die für He orange und He blau, während die blaugrüne Linie des Heliums und H_β wegen ihrer Lichtschwäche nur schwierig einzustellen sind. (Vgl. das betr. Kobaltsalz.) Aus $n_{He\ orange}$ und $n_{He\ blau}$ wurde n_{Na} berechnet: $n_{Na\ 20^0} = 1.4945$; $\varDelta = 0.0102$; $D_4^{15.75} = 2.2959$. G. W. A. Kahlbaum, K. Roth u. Ph. Siedler (*Z. anorg. Chem.* 29, (1902) 218 u. 231).

Nickel und Molybdän. B. *Nickelmolybdate.* — Zu S. 157, Z. 15 v. u. — Verwendung von Nickelmolybdat zum Nachweis, zur Bestimmung und Trennung des Ni vgl. S. 1390 bis 1392.

D. *Saure Ammoniumnickelmolybdate.* — Zu S. 158. Einschieben vor Abschnitt D, a):

a⁰) $5(NH_4)_2O,3NiO,16MoO_3,16H_2O$. — Wss. $NiSO_4$ und Ammoniummolybdat geben beim Erhitzen für sich oder in Ggw. von 3 % H_2O_2 eine grüne Lsg., die hellgrüne Kristalle dieser Verb. absetzt. R. D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 702).

		R. D. Hall.		
$(NH_4)_2O$	8.45	8.42	8.32	
NiO	8.31	7.16		
MoO_3	74.88			
H_2O	9.36			9.12
$5(NH_4)_2O,3NiO,16MoO_3,16H_2O$	101.00			
Glühverlust $[(NH_4)_2O + H_2O]$	17.81	17.60		17.54

Die ber. Zahlen müssen einen Fehler enthalten. P.

Zu S. 159. Einfügen vor Abschnitt E:

D¹. *Ammoniumnickelosomolybdat.* — Wird in Lsg. Ammoniummolybdat mit $NiSO_4$ bei Ggw. von $(NH_4)_2S_2O_8$ gekocht, so erhält man eine dunkelpurpurne Fl. — Schwarzpurpurne Kristalle. Kann aus wss. Lsg. umkristallisiert werden. R. D. Hall. [Analysen fehlen a. a. O.]

Zu S. 159, Z. 10 v. u. — Hier einfügen:

F¹. *Nickeljodmolybdate.* a) $NiO,2MoO_3,J_2O_5,6H_2O$. — Bei der Einw. von 95 % ig. A. auf ein Gemisch von $MoO_3,J_2O_5,3H_2O$ und $Ni(NO_3)_2$. — Der amorphe Nd. kristallisiert aus W. in kleinen, grünlichen Prismen, die auf das polarisierte Licht lebhaft einwirken. — Ll. in W.; bei ungefähr 15° sind in 1 l 5.43 g und beim Sdp. 21.8 g gelöst. P. Chrétien (*Ann. Chim. Phys.* [7] 15, (1898) 420).

		Chrétien.	
NiO	9.31		9.5
MoO_3	35.78		35.81
J	41.49	31.9	41.73
O		9.83	
H_2O	13.42		13.49
$NiO,2MoO_3,J_2O_5,6H_2O$	100.00		100.53

b) $2NiO,3MoO_3,2J_2O_5,23H_2O$. — Man kocht ein fein verriebenes Gemenge von kobaltfreiem $NiCO_3$, Jodsäure und MoO_3 wiederholt in einer Platinschale mit je 200 ccm W. aus, dekantiert die Fl. ab und versetzt sie mit A. Der weiße Nd. wird mit 50 % ig. A. ausgewaschen und aus wenig h. W. um-

kristallisiert. — Mattgrünes, kristallinisches Pulver. — Ll. in W., namentlich in der Wärme. — Wird durch Säuren nicht zersetzt. KOH fällt aus der Lsg. $Ni(OH)_2$. Th. A. Maass (*Studien über die Beständigkeit komplexer Anionen. Dissert., Basel-Freiburg* 1901, 40).

			Maass.
$2NiO$	149	8.99	9.02
$3MoO_3$	432	26.01	26.59
$2J_2O_5$	666	40.08	39.39
$23H_2O$	414	24.92	
$2NiO,3MoO_3,2J_2O_5,23H_2O$	1661	100.00	

c) $2NiO,10MoO_3,5J_2O_5,15H_2O$. — Eine Lsg. von $MoO_3,J_2O_5,3H_2O$ und $Ni(NO_3)_2$ in HNO_3 scheidet beim Einengen kleine, wenig gefärbte Kristalle aus, die beim Trocknen eine grünliche Farbe annehmen und sich sehr leicht in W. lösen. P. Chrétien.

		Chrétien.	
NiO	4.25		4.39
MoO_3	40.79		40.75
J	47.31	36 04	47.16
O		11.12	
H_2O	7.65		7.81
$2NiO,10MoO_3,5J_2O_5,15H_2O$	100.00		100.11

Auf S. 161 ist vor Abschnitt J einzufügen:

H[1]. *Kaliumnickelmolybdate.* a) $5K_2O,3NiO,16MoO_3,21H_2O$. — Aus $3K_2O$, $7MoO_3$ und $NiSO_4$ allein oder bei Ggw. von H_2O_2, Cl oder Br. (Vgl. oben und dieses Handb. III, 2, 1118). — Hellgrün. Läßt sich aus W. umkristallisieren. R. D. Hall (*a. a. O.*, 701).

		R. D. Hall.	
K_2O	13.91	14.08	13.88
NiO	6.66	6.64	
MoO_3	68.24		
H_2O	11.19	11.04	10.64
$5K_2O,3NiO,16MoO_3,21H_2O$	100.00		
$6KCl,3NiCl_2$	33.61	33.82	33.76

b) $3K_2O,NiO_2,9MoO_3,6^1/_2H_2O$. *Kaliumnickelosomolybdat.* — Man kocht die Lsg. von a) oder die des Gemisches von $3K_2O,7MoO_3$ und $NiSO_4$ mit $K_2S_2O_8$. — Schwarzer Nd., beim Kochen mit W. kristallinisch. Unl. in Wasser. R. D. Hall.

		R. D. Hall.
K_2O	15.80	15.38
NiO_2	5.10	5.56
MoO_3	72.61	
H_2O	6.49	6.48
$3K_2O,NiO_2,9MoO_3,6^1/_2H_2O$	100.00	

$6KCl,NiCl_2$	32.32	32.40	32.20		
NiO	4.20	4.68	4.55		
aktiver O	0.90	0.88	0.85	0.84	0.81
Glühverlust	7.39	7.36			

Der aktive O wurde in der ersten Probe jodometrisch, in den drei anderen durch Sammeln des beim Glühen der Verb. entweichenden Gases bestimmt. R. D. Hall.

Auf S. 161 ist hinter Abschnitt K einzuschieben:

L. *Baryumnickelosomolybdat.* $3BaO,NiO_2,9MoO_3,12H_2O$. — Durch Zusatz von $BaCl_2$ zur Lsg. des Ammoniumsalzes. — Brauner Niederschlag. R. D. Hall.

		R. D. HALL.
BaO	22 26	22.32
NiO_2	4.41	4.55
MoO_3	62.85	
H_2O	10.48	10.50
$3BaO,NiO_2,9MoO_3,12H_2O$	100.00	

$3BaCl_2,NiCl_2$	36.56	36.99		
NiO	3.63	3.83		
Aktiver O	0.78	0.72	0.73	0.77
Glühverlust ($O + H_2O$)	11.22	11.24		

Nickel und Uran. — Zu S. 161, letzte Zeile. — Hier einzufügen:

C. *Natriumuranyl-Uranylnickelacetat.* $NaUO_2(C_2H_3O_2)_3,2UO_2(C_2H_3O_2)_2,Ni(C_2H_3O_2)_2,9H_2O$. — Aus dem Kupfersalze (S. 1208). — Monoklin-holoedrisch. 0.5302 : 1 : 0.9998. ac = 90°13'. G. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minéral.* **24**, 93; *C.-B.* **1904**, I, 1362). — Bald tafelig, bald rhomboedrisch. — Negative Doppelbrechung. — 0.53614 : 1 : 1.00139; β = 89°48'. — D. 2.354. A. JOHNSEN (*N. Jahrb. Miner. Beilage* **23**, 237; *C.-B.* **1907**, Ib, 1594).

Nickel und Vanadin. B. *Vanadinnickelfluorid.* — Zu S. 162, Z. 20 v. o. — Lies $NiVFl_5,7H_2O$ statt $NiVFl_3,7H_2O$.

Zu S. 162, hinter Verb. B. — Hier einfügen:

B[1]. *Vanadinnickeloxyfluorid.* $VOFl_2,NiFl_2,7H_2O$. — Wie die Co-Verb. (s. S. 562). — Grüne Kristalle. A. PICCINI u. G. GIORGIS (*Gazz. chim. ital.* **22**, I, 88; *C.-B.* **1892**, I, 664; *J. B.* **1892**, 808).

				PICCINI u. GIORGIS.				Mittel.
V	51	15.55		15.52	15.50	15.49		15.50
Ni	59	17.98						
O	16	4.88						
4Fl	76	23.18					23.54	23.54
$7H_2O$	126	38.41	39.29					39.29
$VOFl_2,NiFl_2,7H_2O$	328	100.00						

Nickel und Mangan. A. *Mangannickel.* — Zu S. 163, Z. 18 v. o. — Die Legierungen des Mn und Ni ergeben folgende Erstarrungstemperaturen:

Atom-% Mn:	0	7.15	14.81	20.50	30.68	36.20	38.05	39.80	42 00
Anfang der Erstarrung:	1484°	1483°	1375°	1316°	1225°	1150°	1135°	1112°	1093°
Ende der Erstarrung:		1400°	1315°	1255°	1156°	1105°	1090°	1075°	1064°
Haltepunkte:						790	803	811	816

Atom-% Mn:	48.82	50.00	52.10	57.15	60.00	71.23	83.60	88.75	100
Anfang der Erstarrung:	1045°	1037°	1035°	1031°	1033°	1087°	1146°	1189°	1260°
Ende der Erstarrung:	1037°	1033°	1030°	1030°	1031°	1060°	1108°	1142°	

Ihr Erstarrungsdiagramm besteht aus einer einzigen kontinuierlichen Kurve, die auf B. einer kontinuierlichen Reihe fester Lsgg. hinweist. Zu demselben Ergebnis führt auch die Untersuchung der Mikrostruktur dieser Legierungen. In dem Konzentrationsintervall von 36 bis 51.5 Atom-% Mn beobachtet man in den Abkühlungskurven dieser Legierungen noch einen zweiten deutlichen Haltepunkt, welcher auf Zerfall der zuerst gebildeten festen Lsg. unter B. einer Atomverb. (vielleicht MnNi) hindeuten würde. S. SHEMTSCHUSHNY, G. URASOFF u. A. RYKOWSKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 787; *C.-B.* **1908**, I, 14; *Z. anorg. Chem.* **57**, 253; *C.-B.* **1908**, I, 1257).

Nickel und Arsen. I. *Nickelarsenide.* — Zu S. 163, Z. 2 v. u. — Leitet man $AsCl_3$ über gepulvertes Ni, so erhält man zwischen 400° und 800° die Verb. NiAs, zwischen 800° und 1400° die Verb. Ni_3As_2. Eine Reihe von unmagnetischen Ni-As-Legierungen entstehen beim Erhitzen von pulverisiertem As und Ni oder beim Ueberleiten von Dämpfen

von As über Ni in H. Zwischen 300° und 400° entsteht ein Arsenid mit 72 % As, zwischen 400° und 600° ein solches mit 65 % As, zwischen 600° und 800° ein solches mit 56 % As, oberhalb 800° ein solches mit 46 % As Die Legierungen mit 38 %, 24 % und 11 % As hinterlassen bei der Behandlung mit verd. H_2SO_4 und nach Entfernung eines magnetischen Bestandteiles ein Arsenid mit 39 % As. Alle diese Arsenide liefern bei der Einw. von $AsCl_3$ unter den oben angegebenen Temperaturverhältnissen die beiden Verbb. NiAs und Ni_3As_2. E. Vigouroux (*Compt. rend.* **147**, 426; *C.-B.* **1908**, II, 427).

Zu S. 164. Einfügen hinter den ersten Absatz. — Das Schmelzdiagramm für Legierungen von Ni und As mit einem Gehalte von 0 % bis 57.4 % As zeigt 15 Zustandsfelder, in denen außer drei ungesättigten Gruppen von Mischkristallen sechs Kristallarten auftreten: gesättigte Mischkristalle von Ni mit 5.5 % As, gesättigte Mischkristalle einer β-Modifikation Ni_5As_2 mit 33.5 % As, eine α-Modifikation von Ni_5As_2, gesättigte Mischkristalle von Ni_5As_2 mit 35.7 % As und die Verbb. Ni_3As_2 und NiAs. Die den Verbb. Ni_5As_2 und NiAs zukommenden Temperaturmaxima liegen bei 998° und 968°. Die Umwandlung der α-Modifikation von Ni_5As_2 in die β-Modifikation erfolgt bei etwa 950° bis 998°. Die in den Intervallen von 5.5 % bis 33.5 % und von 35.7 % bis 55.7 % As beobachteten eutektischen Graden verlaufen bei 898° und 804°. Die eutektischen Legierungen enthalten etwa 27.8 % und 43.3 % As. Die B. von Ni_3As_2 erfolgt im Verlaufe einer Rk., an welcher Mischkristalle von Ni_5As_2 mit As und die Verb. NiAs beteiligt sind. Die Rk. tritt bei nicht geimpften Schmelzen vielfach erst nach erfolgter und beendeter Erstarrung des Eutektikums, und zwar unter starker Unterkühlung auf. In geimpften Schmelzen dagegen gehen die Erstarrung des Eutektikums und die Rk. zugleich oder wenigstens kurz hintereinander bei Tempp., welche über der eutektischen liegen, vor sich. Wegen der starken Unterkühlungen war es nicht möglich, die genaue Lage der Reaktionslinie festzulegen. Die Existenz der Verbb. Ni_5As_2 und NiAs hat als gesichert, diejenige von Ni_3As_2 als wahrscheinlich zu gelten. Keinesfalls sind aber am Aufbau von erstarrten Nickel-Arsen-Legierungen Ni_3As und Ni_2As beteiligt. — Nickel-Arsen-Legierungen zeigen keine besondere Neigung zum Saigern. Besonders spröde sind die Verbb. Ni_5As_2, Ni_3As_2 und NiAs. In der Nähe von Ni_5As_2 zeigen die Legierungen bunte Anlauffarben. In der gleichen Gegend liegt das Härtemaximum. Vom Magneten werden nur die Legierungen mit weniger als 29 % As angezogen. K. Friedrich u. F. Benningson (*Metall.* **3**, 200; *C.-B.* **1907**, Ib, 1730).

b) Ni_3As_2. β) *Synthetisch dargestelltes.* — Zu S. 164, Z. 19 v. u. — 3. Beim Ueberleiten von $AsCl_3$ über gepulvertes Ni zwischen 800° und 1400°. — 4. Beim Ueberleiten von $AsCl_3$ über alle Nickelarsenide zwischen 800° und 1400°. — 5. NiAs verliert von 800° ab As und geht in diese Verb. über. E. Vigouroux.

Zu S. 164, Z. 15 v. u. — Nach (3), (4) und (5) graues, metallglänzendes Pulver. Schmilzt bei 1000° und erstarrt zu einer silberweißen, glänzenden, harten, durch Schlag leicht in Blättchen zerfallenden Masse von D.° 7.86 (ber. 7.10). — Erleidet erst bei 1400° eine geringe Zers. — Nimmt beim Erhitzen mit As in H um so mehr As auf, je tiefer die Versuchstemp. ist, und geht unterhalb 400° in ein graues Pulver von der Zus. $NiAs_2$ über. — Wird von O, S und Cl leicht angegriffen und durch HNO_3 sowie Königswasser leicht gelöst. — HCl und H_2SO_4 sind selbst in konz. Form und in der Hitze nur von geringer Wirkung, schmelzende Alkalien und Alkalikarbonate greifen die Verb. nur langsam an, schmelzendes $KClO_3$ und KNO_3 bilden Arsenate, ersteres unter Glüherscheinungen. E. Vigouroux. [Analysen fehlen.]

d) NiAs. — Zu S. 164, Z. 4 v. u. — Hier einfügen: α) *Natürliches.*

Zu S. 165, Z. 21 v. o. — Hier einfügen:

β) *Synthetisch dargestelltes.* — 1. Beim Ueberleiten von $AsCl_3$ über gepulvertes Ni bei 400° bis 800°. — 2. Beim Ueberleiten von $AsCl_3$ über alle

Nickelarsenide bei 400° bis 800°. — Hellrotes, metallglänzendes Kristallpulver, oder glasige Masse. — D.° 7.57 (ber. 6.87). — Verliert von 800° ab As und geht in Ni_3As_2 über. — Nimmt beim Erhitzen mit As in H um so mehr As auf, je tiefer die Versuchstemp. ist, und geht unterhalb 400° in ein graues Pulver von der Zus. $NiAs_2$ über. — Verhält sich gegen Reagentien genau wie Ni_3As_2. E. VIGOUROUX. [Analysen fehlen.]

e) $NiAs_2$. — Zu S. 165, Z. 38 v. o. — Hier einfügen:

γ) *Synthetisch dargestelltes.* — Ni_3As_2 und NiAs gehen beim Erhitzen mit As in H unterhalb 400° in ein graues Pulver von dieser Zus. über. E. VIGOUROUX. [Analysen fehlen.]

Zu S. 165, Z. 23 v. u. — Hier einfügen:

f) $NiAs_3$. — In einer Silbermine bei Silver City in New-Mexiko bildet ein wahrscheinlich neues Nickelarsenid mit Silber und Siderit eine Ader; es ist grau, metallisch glänzend oder angelaufen, mit schwarzem Strich und Härte 5. — Besteht aus 4.56 % SiO_2, Spuren Pb, 8.38 % Ag, 67.37 % As, 11.12 % Ni, 5.13 % Co und 2.64 % Fe. (Summe 99.20.) Nach Abzug von SiO_2 als Quarz und Ag als gediegenes Metall ergibt sich 78.10 % As, 12.89 % Ni, 5.95 % Co und 3.06 % Fe (Summe 100.00). Daraus läßt sich auf die Formel RAs_3 schließen, worin R = $^4/_7$ Ni, $^2/_7$ Co und $^1/_7$ Fe wäre. (Ber. 78.67 % As, 12.25 % Ni, 6.16 % Co, 2.92 % Fe. Summe 100.00). A. J. MOSES, E. WALLER, B. C. HINMANN u. W. D. MATTHEW (*Z. Kryst.* **23**, 505; *C.-B.* **1895**, II, 658).

Nickel und Antimon. A. *Antimonnickel.* b) *Spezielles.* — Zu S. 171, Z. 22 v. u. — Die Legierungen des Sb mit Ni geben folgende EMKK.:

Kette: Sb | $^1/_1$ n-KOH | $SbNi_x$:

Atom-% Ni:	10	20	25	31	35	45	48	52	55
π_x in Millivolt:	11	12	36	34	30	163	365	458	410
Atom-% Ni:	63	70	73	75	78	80	85	90	100
π_x in Millivolt:	395	480	600	585	610	(515)	(485)	615	615

Aus dem Verlaufe dieser Potentialwerte ist auf die B. der Atomverbb. NiSb (von rosavioletter Farbe) und Ni_3Sb zu schließen. Die Zulässigkeit der von LOSSEFF gezogenen Schlüsse ist zu beanstanden. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 528; *C.-B.* **1907**, II b, 2028). S. auch KURNAKOFF u. PODKOPAJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 1280).

δ) NiSb. — Zu S. 172, Z. 11 v. u. — 3. Leitet man etwa 3 Stunden lang Dämpfe von $SbCl_3$ bei 800° über 10 g pulverisiertes Ni, welches sich in einem Porzellanschiffchen in einer horizontalen Röhre aus Glas oder Porzellan befindet, und entfernt das gebildete $NiCl_2$ während dieser Zeit wiederholt durch W., so bleibt schließlich δ) zurück. Die Einw. von $SbCl_3$ bei höherer Temp. führt zu immer antimonärmeren Antimoniden und weiterhin zu einem Gemische von $NiCl_2$ und Sb. — 4. Entsteht auch bei der Einw. von Antimondämpfen auf pulverisiertes Ni in H bei 1300° oder durch Erhitzen eines Gemisches von pulverisiertem Sb und Ni in H bei 1200°. E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **147**, (1908) 976; *C.-B.* **1909**, I a, 62).

Zu S. 173, Z. 9 v. o. — Nach (3) und (4) kleine violettrote, metallisch glänzende, nicht magnetische Kristalle. D.° 7.70. — Schmilzt bei etwa 1100° und beginnt sich bei 1400° zu zersetzen. — Wird bei weiterer Einw. von $SbCl_3$ bei 800° langsam in ein Gemisch von Sb und $NiCl_2$ verwandelt. — O und Cl greifen bei dunkler Rotglut unter Glüherscheinungen, S schon vor seinem F. an. — Konz. HCl wirkt selbst in der Siedhitze nicht merklich, ebenso verd. H_2SO_4; konz. H_2SO_4 lebhaft unter Entw. von SO_2. Verd. h., vor allem aber konz. h. HNO_3 reagieren unter Entw. nitroser Dämpfe und Abscheidung von Sb_2O_5; Königswasser wirkt bereits in der Kälte unter B. von Sb_2O_5 ein. — Fast wirkungslos sind die Alkalien,

Alkalikarbonate und Nitrate, selbst geschmolzen. — $KClO_3$ oxydiert unter Glüherscheinungen. — Gef. 67.25 % Sb; ber. 67.15. E. Vigouroux.

Zu S. 174, Z. 25 v. o. — Hier einfügen:

D[1]. *Nickelmetabromantimonat.* $Ni(SbBr_6)_2,12H_2O$. — Während es nicht möglich ist, eine derartige Chlorverbindung in reinem Zustande darzustellen, gelingt dies leicht bei dieser, indem man auf 1 Mol. $SbBr_3$ $^1/_2$ Mol. $NiBr_2$ unter Zusatz von viel Br in konz. HBr löst. — Sehr schöne, schwarze, glänzende, unregelmäßig sechsseitige Tafeln. R. F. Weinland u. C. Feige (*Ber.* **36**, (1903) 259).

	Berechnet.	Weinland u. Feige. Gefunden.	
Ni	3.98	3.95	3.99
Sb	16.31	16.57	16.36
Br	65.05	65.0	64.6
H_2O	14.66	15.2	

Nickel und Wismut. A. *Wismutnickel.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 175, Z. 5 v. o. — Zwischen 100 % und 70 % Ni besitzen Gemische von Bi und Ni die Konstitution Ni + NiBi, zwischen 70 % und 35 % Ni die Konstitution Ni + NiBi + $NiBi_3$, zwischen 35 % und 7 % Ni die Konstitution Ni + NiBi + $NiBi_3$ + Bi, zwischen 7 % und 4 % Ni die Konstitution NiBi + $NiBi_3$ + Bi, zwischen 4 % und 0 % Ni die Konstitution $NiBi_3$ + Bi. Der Gleichgewichtszustand ist also nur bei Legierungen erreicht, die den reinen Metallen sehr nahe kommen. Bei den anderen Legierungen erhält man Komplexe mit 3 und selbst 4 Phasen, charakteristisch für binäre Systeme ohne Gleichgewicht. A. Portevin (*Compt. rend.* **145**, (1907) 1168; *C.-B.* **1908**, I, 447). — Da sich Ni offenbar sehr langsam in Bi löst, muß man, um homogene Schmelzen zu erhalten, auch bei den an Bi reichen Legierungen, bis über den Schmp. des reinen Ni erhitzen. — Resultate der *thermischen Untersuchung:*

Gew.-%		Atom-%		Temp. der primär. Krist.	Haltepunkt I		Haltepunkt II		Haltepunkt III	
Ni	Bi	Ni	Bi		Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitd. in Sek.
100		100		1451						
99	1	99.72	0.28	1439						
90	10	97.1	2.9	1415	627	10				
70	20	93.5	6.5	1390	630	20				
70	30	89.3	10.7	1375	630	25				
60	40	84.3	15.7	1370	631	30				
50	50	78.2	21.8	1356	632	35	456	20		
40	60	70.5	29.5	1323	636	40	455	30		
30	70	60.5	39.5	1281	638	50	456	70		
25	75	54.4	45.6	1249	636	50	466	70		
22	78	50.2	49.8	1228	638	65	467	60		
20	80	47.2	52.8	1216	639	50	467	55	261	75
17	83	42.3	57.7	1048	638	40	465	95	264	80
15	85	38.6	61.4		640	35	472	100	272	90
10	90	28.4	71.6	630			471	110	270	100
8.5	91.5	25	75	625			472	115	270	100
7	93	21.2	78.8	621			472	85	272	160
5	95	12.7	87.3	536			470	50	273	190
3	97	9.9	90.1	455					272	270
2	98	6.7	93.3	429					273	320
1	99	3.5	96.5	382					272	360

Aus den Ni-Bi-Schmelzen (Zustandsdiagramm s. Original) bilden sich beim Abkühlen zwei Verbb. NiBi und $NiBi_3$ (s. diese). — Die Zeiten auf der Horizontalen Bb werden nicht Null bei einer Konzentration, bei welcher auf der Horizontalen Cc das Maximum gefunden wird. Ebenso treten auf der Horizontalen Aa noch Haltepunkte bei Kon-

zentrationen, die weiter als das Maximum der Zeitdauer bei 472° liegen, auf. Außerdem nimmt die Zeitdauer der Haltepunkte bei 472° und 273° nicht regelmäßig ab, sondern es werden je nach den Abkühlungsbedingungen ganz schwankende Werte erhalten. Da schließlich bei 638° und 472° die zweite Kristallart immer mit einer Unterkühlung auftritt, so muß der Grund jener Abnormitäten in einer Umhüllung der schon vorhandenen Kristallart bei B. der beiden Verbb. NiBi und $NiBi_3$ gesucht werden. Die Untersuchung u. Mk. bestätigte diese Vermutung. — Bei 273°, also beim F. des Bi, kristallisiert reines Bi, das unter Volumausdehnung erstarrt, wobei zwischen den Kristallen von Bi und $NiBi_3$ Tröpfchen von Bi hervorquellen. — Die Konzentration des gesättigten Mischkristalls c konnte auf thermischem Wege nicht mit Sicherheit bestimmt werden; jedenfalls übersteigt die Mischbarkeit nicht 0.5 Atom-% Bi.

Auf den Schliffen der Legierungen mit 9.9% Ni bis zu reinem Bi sieht man lange, von sekundär kristallisiertem Bi umgebene Kristallnadeln von $NiBi_3$. — Zwischen 9.9% und 30% Ni sind bei gewöhnlicher Abkühlungsgeschwindigkeit auf den Schliffflächen drei Kristallarten zu unterscheiden. Die weißen Kristalle von NiBi sind umhüllt von den dunkelgeätzten Kristallen von $NiBi_3$, und die Grundmasse besteht aus reinem Bi. — Bei den Legierungen von 30% bis 80% Ni sieht man auf allen Schliffen vier Kristallarten: nickelreicher Mischkristall c, NiBi, $NiBi_3$ und Bi. — Von 80% bis 99.5% Ni enthalten die Legierungen zwei Kristallarten, nämlich den nickelreichen Mischkristall c, umgeben von der Verb. NiBi. — Die Legierung mit 99.5% Bi besteht aus einer einzigen Kristallart, woraus zu folgern ist, daß kristallisiertes Ni etwas Bi aufzunehmen imstande ist.

Magnetische Umwandlung der Ni-Bi-Legierungen:

Gehalt an Ni in Atom-%	Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen	Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen
100	355°	335°
99.7	335	310
97.1	330	315
89.3	335	310
60.5	335	305
38.6	330	310

Hieraus folgt, daß durch einen Gehalt an Bi von 0.5% die Umwandlungstemp. des Ni um etwa 20° erniedrigt wird und dann, von 99.5% Ni an, sich mit steigendem Gehalte an Bi nicht mehr ändert. An Bi reichere Legierungen sind bei Zimmertemp. unmagnetisierbar. Die beiden Verbb. NiBi und $NiBi_3$ sind daher unmagnetisch. — Die Erniedrigung der Umwandlungstemperatur des Ni durch Zusatz von Bi spricht für die B. von nickelreichen Mischkristallen. G. Voss (*Z. anorg. Chem.* 57, 53; *C.-B.* 1908, I, 807).

Zu S. 175, Z. 12 v. o. — Hier einschieben:

c) $NiBi_3$. — Bildet sich bei 437° durch Einw. der Schmelze B (Diagramm s. Original) mit ungefähr 11% Ni auf die Kristallart der Verb. NiBi. — Auch hier treten wie bei NiBi (s. dieses) Umhüllungen auf; trotzdem ist es hier möglich, die Formel der Verb. mit größerer Sicherheit zu bestimmen: 1. Bei 472° ist ein deutlich ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer der Rk. bei 25% Ni vorhanden; 2. durch Extrapolation der Zeitdauer der Kristallisation bei 273° in den Schmelzen von 3.5%, 6.7% und 9.9% Ni, wo Umhüllungen ausgeschlossen sind, findet man, daß die Zeitdauer bei 25% Ni Null wird. — Es gelingt nicht, durch Exponieren bei 465° die Umhüllungen vollständig zu beseitigen, doch ist ein Schliff von 25% Ni nach 60stündigem Erhitzen fast ganz homogen. — Danach hat man es bei 472° mit der Rk.: NiBi + Schmelze B $\rightleftarrows$ $NiBi_3$ zu tun, wobei die Rk. bei der Abkühlung von links nach rechts verläuft. — Lange Kristallnadeln, dunkler als Bi gefärbt. Unmagnetisch. G. Voss.

d) NiBi. — Bildet sich bei 638° durch Einw. der Schmelze C (Diagramm s. Original) mit etwa 32% Ni auf den an Ni reichen Mischkristall c. — Bei 638° wurde ein ausgesprochenes Maximum der Zeitdauer der Rk. bei 50.2 Atom-% Ni gefunden, was für die B. von NiBi sprechen würde. Die Rk. würde dann nach: Gesättigter Mischkristall c + Schmelze C $\rightleftarrows$ NiBi verlaufen, und zwar bei Wärmeentziehung von links nach rechts. Doch geht die Rk. infolge der Umhüllungserscheinungen nicht zu Ende.

Sowohl die direkte Ausscheidung der Verb. NiBi aus den Schmelzen, als auch die Rk. der Schmelze C auf die an Ni reichen Mischkristalle c tritt mit Unterkühlung ein; infolgedessen sind die Tempp. auf der Kurve BC und ebenso die Tempp der Rk. auf der Horizontalen Cc zu niedrig gefunden worden. — Zur Sicherstellung der Formel der Verb. wurden Legierungen zwischen 80 und 40 Atom-% Ni auf 630° erhitzt. Nach 48 bis 60 Stunden zeigte es sich bei Aufnahme der Abkühlungskurven, daß die Haltezeiten bei 472° zwischen 70% und 50% Ni noch nicht vollständig verschwunden waren, wenn sie auch bedeutend kleiner als vorher gefunden wurden. So war die Zeitdauer bei 60.5% Ni von 70 auf 15 Sek., bei 50.2% Ni von 60 auf 17 Sek. gesunken. Es gelang also nicht, die Umhüllungen durch Exponieren vollständig zu beseitigen; daher zeigt ein Schliff von 50.2% Ni auch nicht eine ganz homogene Struktur. — Um kleine primär ausgeschiedene Mischkristalle und damit ein größeres Angriffsfeld für die Rk. zu erhalten, wurde eine Legierung von entsprechender Zus. bei 1300°, d. h. im fl. Zustande, abgeschreckt und exponiert, doch war auch so keine homogene Struktur zu erhalten. — Versuchte man, die Umhüllungen durch Zerreiben und nachheriges Zusammenpressen zu beseitigen, so erwies sich die Legierung, nachdem sie wieder bei 630° exponiert worden war. als zu spröde, um angeschliffen werden zu können. — Infolgedessen ist die Formel NiBi, wenn auch sehr wahrscheinlich gemacht, doch mit Reserve aufzunehmen. — Weiße Kristalle. — Unmagnetisch. G. Voss.

B. *Wismutsulfid-Nickelsulfid.* a) *Natürliches,* — Zu S. 175, Z. 18 v. o. — Scheibe (*Z. d. geol. Ges.* **40**, 611; *C.-B.* **1889**, I, 698) fand auf der Grube Friedrich bei Niederhöfels rötlichweißes Wismutnickelsulfid, das dem tetragonalen Kristallsystem angehörte, D. 6.213 und die Zus. 22.71% S, 5.69 Sb, 1.96 As, 24.06 Bi, 0.64 Pb, 0.12 Zn, 0.89 Fe 41.08 Ni und 2.83 Co besaß.

Nickel und Zink. A. *Zinknickel.* — Zu S. 175, Z. 24 v. u. — 3. Der F. des Zn wird durch einen geringen Zusatz an Ni um ein geringes erniedrigt. Heykock u. Neville (*J. Chem. Soc.* **71**, (1897) 383). S. auch Seebeck (*Pogg.* **10**, (1827) 203). — 4. Bei der Elektrolyse eines Bades, das Nickel- und Zinksalze gelöst enthält, wird gleichzeitig Ni und Zn abgeschieden, obwohl das Zn die viel größere Zersetzungsspannung besitzt. Die Menge des Zn in der bei 25° auf Bleiplatten niedergeschlagenen Legierung nimmt mit dem Gehalt des Elektrolyten an Zn und der Stromdichte zu. Das Verhältnis Zn : Ni in der Legierung ist 4.5 bis 14 mal größer als in der Lsg. E. P. Schoch u A. Hirsch (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, 314; *C.-B.* **1907**, Ib, 1773). — 5. Kompaktes Ni löst sich erheblich schneller in fl. Zn, als Nickelpulver. Die so erhaltenen Legierungen sind vollständig homogen und die Lsg. des Ni geht besonders gut dann vonstatten, wenn man das Ni in kleinen Portionen in das fl. Zn einträgt. — Resultate der *thermischen Untersuchung:*

Gew.-% Ni	Gew.-% Zn	Temp. des Knicks in °	Haltepunkt Temp. in °	Haltepunkt Zeitdauer in Sek.
	100	419		
0.5	99.5		418	225
2	98	582	419	185
5	95	670	419	135
7.5	92.5	726	419	110
11	89	767	419	50
13	87	815	418	30
15	85	830		
17	83	833 Wendepunkt	745	
21	79	857	830	

Längs der Kurve AB (Zustandsdiagramm s. Original) beginnt die Kristallisation einer Reihe von Mischkristallen, welche als Lsgg. von Zn in $NiZn_3$ anzusehen sind. Zwischen 0% und 14.5% Ni erstarrt die Schmelze sekundär bei 419°, beim Schmp. des Zn. — Zwischen 14.5% und 23% Ni wurde auf den Abkühlungskurven nur ein Knick mit deutlich ausgesprochenem Intervall gefunden; man hat es demnach mit einer R. von Mischkristallen von $NiZn_3$ mit Zn zu tun. Der gesättigte Mischkristall liegt bei etwa 14.5% Ni. — Von 23% bis 14.5% Ni sind die Legierungen ganz homogen, und bei vorsichtigem Aetzen mit Dämpfen von HCl sieht man feine Grenzlinien der Kristalle. — Von 14.5% bis 0% Ni

sind die primär ausgeschiedenen Mischkristalle von fast reinem Zn umgeben, doch sind Spuren eutektischer Struktur zu erkennen. — Bei Zimmertemp. sind alle untersuchten Ni-Zn-Legierungen unmagnetisierbar. G. Voss (*Z. anorg. Chem.* 57, 67; *C.-B.* 1908, I, 807). S. auch V. Tafel (*Metall.* 4, (1907) 781). — 6. Wegen der Flüchtigkeit des Zn konnte das System Ni-Zn nur von 0 % bis 50 % Ni ausgearbeitet werden. Es ergeben sich 7 Kristallarten: I. reines Zn; II. Mischkristalle mit 12.2 % bis 23.0 % Ni; III. 23.0 % Ni (sehr wahrscheinlich eine Verb. $NiZn_3$; F. etwa 876°; sehr spröde; gibt mit verd. HNO_3 charakteristische Färbungen); IV. Mischkristalle mit 39.7 % bis 49.0 % Ni; V. bis VII. unbekannte Kristallarten, von denen V und VII nur durch Umwandlung im festen Zustand entstehen. Mischkristalle von der Zus. IV zerfallen bei langsamer Abkühlung bis zu einem Gehalte von 42.0 % Ni bei 640° in III u. V. Kristallart VI reagiert bei 1025° bis 1037° mit Mutterlauge unter B. von IV. — Eine wesentliche Saigerung der Zn-Ni-Legierungen scheint nicht stattzufinden. Schon durch einen geringen Zusatz an Ni wird die Sprödigkeit und der Kp. des Zinks bedeutend erhöht. Mit steigendem Gehalte an Ni nähert sich der Kp. der Schmelze dem F. derselben. — Das Diagramm kann infolge des sehr regelmäßigen Verlaufes der angrenzenden Schmelzfläche des ternären Raumdiagramms Zn-Cu-Ni (s. dieses) durch Extrapolation vervollständigt werden. Danach würden im Gebiete von 50 % bis 100 % Ni nur Mischkristalle des Ni mit Zn auftreten. Ferner ist anzunehmen, daß diese nicht magnetische Kristallart VI von reinem Ni bis zu einem gewissen (nicht ermittelten) Gehalte an Zn in eine magnetische Modifikation VI übergeht. Die Kristallart VI setzt sich zwischen 45.8 % und 53.7 % Ni mit der noch übrigen Schmelze bei 1035° um unter B. der Kristallart IV, die sich zwischen 45.8 % und 52 % Ni in VII umwandelt. V. E. Tafel (*Metall.* 5, 343; *C.-B.* 1908, II, 674).

Nickel und Cadmium. A. *Cadmiumnickel.* — Zu S. 176, Z. 29 v. u. — 3. Verluste an Cd durch Sieden sind schon bei 20 % Ni sehr groß. — Resultate der *thermischen Untersuchung*:

Gew.-% Ni	Gew.-% Cd	Temp. des Beginns der Kristallisation in °	Haltepunkt I Temp. in °	Haltepunkt I Zeitdauer in Sek.	Haltepunkt II Temp. in °	Haltepunkt II Zeitdauer in Sek.	Haltepunkt III Temp. in °	Haltepunkt III Zeitdauer in Sek.
	100	321 Zeitdauer 260″						
5	95	462	321	160				
10	90	502	322	60				
13	87				501	65	404	10
15	85	641	641		502	60	405	30

Die B. einer Verb. $NiCd_4$ (s. diese) ist wahrscheinlich. — Auf der Horizontalen CB (Zustandsdiagramm s. Original) scheidet sich eine Kristallart x primär aus, welche bei 501° mit der Schmelze unter B. von $NiCd_4$ reagiert. — Bei 404° tritt im festen Zustande eine mit starker Volumvergrößerung verbundene Rk. auf, deren Wärmeeffekt auf den Abkühlungskurven deutlich zu bemerken ist. — Bei 321° kristallisiert reines Cd, das bei seinem Schmp. kein Ni löst. — Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 5 % und 10 % Ni sind zwei Kristallarten, primär ausgeschiedenes $NiCd_4$ umgeben von Cd, zu sehen. — Eine Legierung mit 12.03 % Ni ist homogen. — Die Legierungen mit 13 % und 15 % Ni bestanden aus zwei Kristallarten, von denen die eine sich beim Aetzen mit Dämpfen von HCl wie die Verb. $NiCd_4$ verhielt. — Die Legierungen bis zu 15 % Ni sind unmagnetisierbar. G. Voss (*Z. anorg. Chem.* 57, 69; *C.-B.* 1908, I, 808).

Zu S. 176, Z. 28 v. u. — Hier einfügen:

$NiCd_4$. — Bei 501° reagiert die Kristallart x (Zustandsdiagramm s. Original) mit der Schmelze unter B. dieser Verb. Die Haltezeiten verschwinden bei 321° bei einer Konz. von 12 % Ni (ber. für $NiCd_4$: 11.53 %), und eine Legierung dieser Zus. besteht aus nur einer Kristallart. — Scheidet sich längs der Kurve BA primär aus der Schmelze aus. G. Voss.

Nickel und Zinn. A. *Zinnnickel.* — Zu S. 177, Z. 13 v. o. — Die Nickel-Zinnlegierungen sind magnetisierbar. SEEBECK (*Pogg.* **10**, (1827) 203).

Zu S. 177, Z. 15 v. o. — Die thermoelektrische Kraft von Ni-Sn-Legierungen gegen Pb ist größer als der gradlinigen Abhängigkeit derselben von dem Gehalte an Sn entspricht, und übertrifft sogar die Thermokräfte des Zinns. A. BATTELLI (*Atti Istit. Veneto* [6] 5, (1886/1887) 1137; *Wied. Ann. Beibl.* 12, 269; *J. B.* 1888, I, 358).

Zu S. 177, Z. 20 v. o. — Ein Zusatz von 1 At.-% Ni auf 100 At.-% Sn ruft eine Schmelzpunktserniedrigung des letzteren um 2.94° hervor. C. T. HEYCOCK u. F. H. NEVILLE (*Chem. N.* **61**, 189; *C.-B.* **1890**, I, 894; *J. Chem. Soc.* **57**, 376; *C.-B.* **1890**, I, 1017). — Aus der Bestimmung der Koordinaten der Schmelzkurve ist zu schließen, daß Ni und Sn eine Verb. von der Zus. Ni_3Sn_2 mit 43 % Ni bilden. Dieser Verb. entspricht ein ausgesprochenes Maximum der Schmelzkurve bei 1310°. Außerdem existieren zwei eutektische Punkte bei 231° und bei 1160° und 0.01 % bzw. 70 % Nickel. H. GAUTIER (*Bull. soc. d'encourag.* [5] **1**, (1896) 1293). — Folgende EE. wurden gemessen:

Ni %:	0	0.01	5	10	25	33.33	40	50	66.66	75	83.3	90.9	100
Temp.:	232°	231°	670°	800°	1165°	1270°	1310°	1290°	1190°	1230°	1320°	1390°	1450°

H. GAUTIER (*Compt. rend.* **123**, 109; *C.-B.* **1896**, II, 532). — Die eutektischen Punkte liegen bei 2 % und bei 60 %, das Maximum der Schmelzkurve bei 43 % Nickel. CHARPY (*Bull. soc. d'encourag.* [5] 2, (1897) 384). — Durch direktes Zusammenschmelzen von reinem Ni und Sn ließen sich drei Legierungen mit 73.64 %, 83.65 % und 92.71 % Sn darstellen, die sämtlich nicht magnetisch sind. Die erstere Legierung besitzt die Eigenschaft des Tönens nach Art gewisser gewöhnlicher Bronzen. Unter der Einw. von HNO_3 liefern diese Legierungen einen metallischen Rückstand von mehr oder weniger kristallinischem Aussehen. Sie werden durch abwechselnde Einw. von h. HNO_3 und schmelzendem KOH sämtlich in NiSn (s. dieses) übergeführt. E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **144**, 639 u. 712; *C.-B.* **1907**, I b, 1664; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, 449 u. 451; *C.-B.* **1907**, II a, 214). — Ni und Sn bilden vier feste Lsgg. und eine Verb., und zwar eine magnetische Lsg. α mit 0 % bis 5 % Sn, eine nicht magnetische Lsg. α von gleichem Gehalt an Sn, eine Lsg. β mit 38 % bis 41 % Sn, eine Lsg. γ mit 55 % bis 60 % Sn und die kristallinische Verb. NiSn. — Die Konstitution der anderen langsam erkaltenden Legierungen ist die folgende: Die Legierungen mit 5 % bis 38 % Sn bestehen aus der Lsg. α oder der Lsg. β, umgeben von einem eutektischen Gemisch α, β. Die Legierungen mit 41 % bis 55 % Sn bestehen aus der Lsg. β und der Lsg. γ, diejenigen mit 60 % bis 67 % Sn aus der Lsg. γ und der Verb. NiSn, diejenigen mit 65 % bis 100 % Sn aus der Verb. NiSn oder Sn, umgeben von dem eutektischen Gemische γ, Sn. — Nur die Legierungen mit weniger als 38 % Sn sind bei gewöhnlicher Temp. magnetisch; sie enthalten sämtlich die Lsg. α, entweder im freien Zustande oder im eutektischen Gemische. Diese Lsg. ist das einzige magnetische Bestandteil der Legierungen. Sie besitzen sämtlich Umwandlungspunkte, welche mit dem Uebergang des magnetischen in den nicht magnetischen Zustand korrespondieren. — In industrieller Beziehung sind nur diejenigen Legierungen, welche entweder aus der Lsg. α oder aus Sn und dem eutektischen Gemische Sn, γ bestehen, dehnbar und befähigt, die gleichen mechanischen Behandlungen, wie Ni und Sn selbst, zu ertragen, wobei die Härte der ursprünglichen Metalle eine Zunahme erfahren hat. Alle übrigen Legierungen, mit Ausnahme derjenigen mit mehr als 90 % Sn, welche wenig von der Lsg. γ enthalten, sind außerordentlich hart und brüchig. Das Maximum der Brüchigkeit wird mit der Lsg. γ erreicht. L. GUILLET (*Compt. rend.* **144**, 752; *C.-B.* **1907**, II a, 27). — Die bis zu 40 % Sn enthaltenden Legierungen sind, wenn auch nur schwach, magnetisch und hinterlassen bei der Behandlung mit HNO_3 und KOH eine nicht magnetische Verb. von der Zus. Ni_3Sn (s. dieses). E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **144**, 1351; *C.-B.* **1907**, II a, 580; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 1057; *C.-B.* **1908**, I, 220). — Legierungen mit 45.34 % und 52.71 % Sn zeigen schwach bronzeartige Reflexe, welche auf die Ggw. der Verb. Ni_3Sn zurückzuführen sein dürften. Der Legierung mit 56 % Sn fehlen diese Bronzetöne. Die Legierung mit 52.71 % Sn besitzt Klang, ist hart und brüchig, wird von Stahl schwer geritzt und läßt ausgebildete Kristalle erkennen. Die Legierung mit 56 % Sn besitzt einen metallischen, körnigen, glänzenden Bruch, ist sehr hart, läßt sich im Mörser zu Pulver zerreiben und zwischen den Fingern etwas zerbröckeln. Bei wiederholter Behandlung mit 25 %ig. HCl hinterlassen sämtliche drei Legierungen den gleichen Körper von der Zus.

Ni_3Sn_2. E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **145**, 246; *C.-B.* **1907**, IIa, 1057; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 1060; *C.-B.* **1908**, I, 220). — In ihren physikalischen Eigenschaften sind Legierungen mit 57.65 % bis 66.76 % Sn einander sehr ähnlich. Sie sind brüchig, glänzend und nicht magnetisch. Bei der Einw. von HCl geben sie einen Rückstand, welcher der Formel $NiSn_2$ entspricht, während sie bei der Behandlung mit HNO_3 das Prod. NiSn liefern. — Von allen Nickel-Zinn-Legierungen sind nur diejenigen mit einem Zinngehalte bis zu 40.22 % magnetisch. Die Brüchigkeit der Legierungen wächst anfangs mit ihrem Zinngehalt, um bei einem solchen von 66.76 % wieder abzunehmen. Bei einem Zinngehalt von mehr als 85 % sind die Legierungen bis zu einem gewissen Grade hämmerbar. Klang besitzen nur die Legierungen mit 66.76 % bis 85 % Zinn. E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **145**, 429; *C.-B.* **1907**, IIb, 1315).

Das Abkühlungsdiagramm und die mkr. Unters. führen dazu, acht konstituierende Körper anzunehmen: 1. α = feste Lsg. mit 90 % bis 100 % Ni, magnetisch; 2. α' = feste Lsg. mit 90 % bis 100 % Ni, unmagnetisch; 3. β = feste Lsg. mit 55 % bis 62.5 % Ni; 4. β' = erste Modifikation von β; 5. β'' = zweite Modifikation von β. 6. γ = feste Lsg. mit 37.5 % bis 47.5 % Ni; 7. δ = Verb. NiSn; 8. Zinn. L. GUILLET (*Bull. soc. chim.* [4] **1**, 781; *C.-B.* **1907**, IIa, 1487). — Durch Zusätze kleiner Mengen von Sn zu Ni und ebenso durch Zusätze von Ni zu Sn wird die Härte dieser Metalle bedeutend erhöht. Dies erklärt sich dadurch, daß Ni mit Sn eine Verb. von rosavioletter Farbe, NiSn, bildet, die sehr spröde ist. — Die Best. der EMKK. in $SnCl_2$, $^1/_1$-n. H_2SO_4-Lsg. und $^1/_1$-n. KOH-Lsg. lieferte folgende Werte:

Atom-% Ni	12	20	23	34	45	47	48	50	52	52.8	55.2
a) π_x in Millivolt	0	0		0	2		3	1	20	46	280
b) π_x „ „	—6	—1	—2	0	6	4	13	6	22	54	370
c) π_x „ „	2	13	8	27	29	20	30	16	114	157	370

Atom-% Ni	56.3	63	65	75	80	87	100
a) π_x in Millivolt	325	280	258	216	211	196	222
b) π_x „ „	420	360	280	260	281	280	385
c) π_x „ „	460	440		500	(340)	448	465

a) Kette: Sn|$SnCl_2$|$SnNi_x$. — b) Kette: Sn|$^1/_1$-n. H_2SO_4|$SnNi_x$. — c) Kette: Sn|$^1/_1$-n. KOH|$SnNi_x$. — In allen drei Elektrolyten weisen Ni-Sn-Legierungen bei einem Gehalte von 50 Atomproz. Ni einen plötzlichen Potentialsprung von 300 bis 500 Millivolt auf, welcher auf die B. der Verb. NiSn hinweist. In $SnCl_2$- und H_2SO_4-Lsgg. tritt noch eine ganz merkwürdige, bis jetzt noch nicht beobachtete Erscheinung hinzu, daß nämlich diese Verb. NiSn ein niedrigeres Potential als ihre beiden Komponenten aufweist. — Die Vermutung der Existenz einer Verb. Ni_2Sn ist unbegründet. N. PUSCHIN (*J. russ. phys. Ges.* **39**, (1907) 869; *C.-B.* **1908**, I, 109). — Ni und Sn bilden die Verbb. Ni_3Sn_2 und Ni_3Sn; außerdem entsteht eine dritte Verb. im festen Zustande, die wahrscheinlich der Zus. Ni_4Sn entspricht. Schließlich existieren zwei Mischungslücken im fl. Zustande. — Die den *Abkühlungskurven* entnommenen Daten sind:

Gewichts-%		Knick auf der Abkühlungskurve		Haltepunkte					
Ni	Sn	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
100		1451							
95	5	1412							
90	10	1374							
80	20	1274		1135	50			843	10
70	30	1152		1136	180			860	40
67	33	1142		1135	100			853	45
65	35			1135	75	1169	20	855	40
62	38			1130	15	1170	145	855	35
60	40	1204				1170	175	837	30
55	45	1217				1165	125	782	

Gewichts-%		Knick auf der Abkühlungskurve		Haltepunkte					
Ni	Sn	Temp. in °	Zeitd. in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
50	50	1241				1158	55	760	
45	55	1264							
42.5	57.5	1264	160						
40	60	1262	130						
37.5	62.5	1264	100	224	35				
30	70	1262	?	225	90	796	5		
25	75	1250		226	150	795	10		
22.5	77.5	1149		227	160	794	20		
20	80	1072		229	180	795	25		
15	85			229	240	793	15		
10	90			228	255	794	5		
5	95			229	400				
1	99			230	340				
	100	231							

Auf dem Kurvenast HG (Zustandsdiagramm s. Original) beginnt die Kristallisation der gesättigten Mischkristalle, deren Konzentration sich längs der Kurve Hn mit der Temp. ändert. Den höchsten Gehalt an Sn von ungefähr 15% erreicht der Mischkristall bei einer Temp. von 1135° im Punkte n, in dem die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation Null wird. Die Schliffe von 95% und 90% Ni sind ganz homogen, letztere nur bei sehr langsamer Abkühlung. — Eutektisch kristallisiert die Schmelze bei 1135° bei 68.5 Gew.-Proz. Ni. — Bei 1162° bildet sich Ni_3Sn (s. dieses). — Ueber Ni_3Sn_2 s. dieses. — Merkwürdigerweise existiert zwischen den Punkten C und D eine zweite Mischungslücke im fl. Zustande. Es kann sich hier nur um die Kristallisation von Ni_3Sn_2 aus der Schmelze von der Zus. des Punktes D, wobei sich die zweite Schmelze von der Zus. des Punktes C bildet, handeln. Die Zus. der beiden Schmelzen C und D, welche bei 775° mit den Kristallen von Ni_3Sn_2 im Gleichgewicht sind, ergibt sich aus der Tatsache, daß bei C mit 3.5% Ni die Zeitdauer der Kristallisation bei 775° Null wird und bei D mit 18% Ni ein Maximum hat. — Der eutektische Punkt B liegt bei 1.3% Ni, 3° unter dem F. des Sn. — Ueber Ni_4Sn s. dieses. — Auf den Abkühlungskurven einer Legierung von der Zus. Ni_3Sn wurde ein deutlicher Haltepunkt bei 837°, 20° unterhalb der Bildungstemp. der Verb. Ni_4Sn, beobachtet, infolge Zerfalls der großen Polygone der Verb. in lange Nadeln. — Zwischen 60% und 42.5% Ni war der thermische Effekt der Rk. sehr gering; die Haltepunkte wurden bis zu 70° tiefer gefunden, doch trat die Rk. mit großen Unterkühlungen ein. Bei den Legierungen mit 50% und 55% und 60% bis 67% Ni handelt es sich um dieselbe Rk. U. Mk. waren auf allen Schliffen zwischen 67% und 42.5% Ni die langen Nadeln von ihrem dunkler geätzten Grunde zu unterscheiden. Wahrscheinlich zerfällt Ni_3Sn in Ni_3Sn_2 und Ni_4Sn.

U. Mk. zeigen die angeschliffenen Legierungen folgendes: a) Zwischen 100% und 85% Ni völlig homogene Struktur (große Polygone); b) In den abgeschreckten Legierungen von 85% bis 68.5% Ni finden sich primär ausgeschiedene Mischkristalle der Reihe Ni bis n, die von körnigem Eutektikum umgeben sind, dessen Menge mit wachsendem Gehalte an Sn zunimmt; c) Die abgeschreckten Legierungen zwischen 68.5% und 60% Ni enthalten weiße Kristalle von Ni_3Sn, umgeben von dem Eutektikum G, das mit dem Eutektikum in den Legierungen von 85% bis 68.5% Ni identisch ist. Schreckt man die Legierungen von 60% Ni von 1000° in k. W. ab, so besteht der König ausschließlich aus großen Polyedern; d) Zwischen 60% und 42.5% Ni sind in den abgeschreckten Legierungen die kaum geätzten weißen Kristalle von Ni_3Sn_2 umgeben von dem schwach geätzten homogenen Strukturelement Ni_3Sn; e) Die Legierung mit 42.5% Ni enthält nur Kristalle von Ni_3Sn_2 (unter sich homogene Polyeder). Mit steigendem Gehalte an Sn tritt dann zwischen den hellen Kristallen von Ni_3Sn_2 ein sich dunkler ätzendes Element auf, dessen Menge mit wachsendem Gehalte an Sn zunimmt; f) Legierungen von 18% bis 3.5% Ni enthalten trotz sorgfältigen Umrührens deutlich zwei Schichten. Die untere ist die an Ni reichere. Magnetisierbar bei gewöhnlicher Temp. sind nur Legierungen bis zu 60% Ni.

Hier folgt erst die Tabelle von nächster Seite oben.

Die Temp. des Verlustes der Magnetisierbarkeit fällt also, wenn der Gehalt an Ni von 67% auf 65% abnimmt, von 190° auf 130°; diesem Abfall entspricht das Verschwinden des gesättigten Mischkristalls K, und da Ni_3Sn unmagnetisierbar ist, muß bei 130° Ni_4Sn sich in eine unmagnetisierbare andere

Magnetische Umwandlung der Nickel-Zinn-Legierungen.

Gehalt an Ni in Gew.-Proz.	Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen in °
100	350	325
95	330	300
90	325	280
80	195	180
70	195	180
67	192	185
65	140	120
62	145	115

Kristallart umwandeln. Der der Umwandlung der magnetisierbaren in die nicht magnetisierbaren Kristalle entsprechende thermische Effekt ist so gering, daß er auf den Abkühlungskurven von 20 bis 25 g Legierung keinen Haltepunkt bewirkte. G. Voss (*Z. anorg. Chem.* 57, 35; *C.-B.* **1908**, I, 806). Ueber den Einfluß des Sn auf die magnetischen Umwandlungspunkte des Ni vgl. a. B. V. Hill (*Phys. Rev.* 24, (1907) 321).

Zu S. 177, Z. 20 v. o. — Hier einfügen:

Bestimmte Verbindungen. *α*) Ni_4Sn. — Im Konzentrationsbereich zwischen 85 % und 60 % Ni wurde auf den Abkühlungskurven ein Haltepunkt bei 855° beobachtet; hier findet eine Rk. zwischen den Kristallen Ni_3Sn und dem Mischkristall n statt. Das Maximum der Haltezeiten liegt bei ungefähr 67 % Ni (ber. für Ni_4Sn: 66.5 % Ni). Bei 855° vollzieht sich also wahrscheinlich die Rk.: Ni_3Sn + Mischkristall n $\gtrless$ Ni_4Sn. Da die Rk. nicht zu Ende verläuft, ist die Bestimmung der Konz. des Maximums der Zeitdauer bei 855° und damit die Formel Ni_4Sn nicht ganz sicher. G. Voss.

β) Ni_3Sn. — 1. Durch Einw. von h. HNO_3 und schmelzendem KOH auf die schwach magnetischen Ni-Sn-Legierungen bis zu einem Gehalte an 40 % Zinn. E. Vigouroux (*Compt. rend.* **144**, 1351; *C.-B.* **1907**, IIa, 580; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 1057; *C.-B.* **1908**, I, 220). — 2. Bei 1162° bildet sich bei Wärmeentziehung die Verb. Ni_3Sn nach: Ni_3Sn $\gtrless$ Ni_3Sn_2 + Schmelze F mit 65 % Ni. — Daß die Verb. diese Zus. hat, ist aus folgendem ersichtlich: 1. Die eutektischen Zeiten bei 1135° werden bei 59.5 % Ni Null; 2. Die Zeitdauer der Kristallisation bei 1162° erreicht bei 60 % Ni ihr Maximum; 3. Ein Schliff mit 60 % Ni bestand nach dem Abschrecken aus großen homogenen Polygonen, getrennt durch feine Grenzlinien, die nur bei starker Vergrößerung zu bemerken waren. G. Voss. — Im gepulverten Zustande hellbraun gefärbt; dunkelt an der Luft langsam nach. — Nicht magnetisch. — Die Legierungen, in denen Ni_2Sn enthalten ist, zeigen um so mehr bronzeartiges Aussehen, je mehr sich ihre Zus. der Formel Ni_2Sn nähert. D.° 8.98 (ber. 8.17). — L. in Ni. — Reagiert bei Rotglut mit O, ebenso unter Glüherscheinungen mit Cl. — Wird selbst von k. verd. HCl angegriffen, von h. verd. HCl, noch leichter von H_2SO_4 und von Königswasser, vollständig gelöst. Verd. HNO_3 wirkt in der Kälte nur wenig, in der Hitze nur langsam ein; konz. HNO_3 ruft die B. von SnO_2 hervor. — KOH greift nicht, schmelzendes KOH nur sehr langsam an. E. Vigouroux.

		Vigouroux.			
Ni	59.78	61.12	59.64	59.30	59.02
Sn	40.22	38.54	40.75	40.99	41.00
Ni_3Sn	100.00	99.66	100.39	100.29	100.02

γ) Ni_3Sn_2. — 1. Bleibt bei wiederholter Behandlung der Zinn-Nickel-Legierungen, die einen Gehalt von 45.34 %, 52.71 % oder 56 % Sn besitzen, mit 25 % iger HCl zurück. E. Vigouroux (*Compt. rend.* **145**, 246; *C.-B.* **1907**, IIa, 1057; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, (1907) 1060; *C.-B.* **1908**, I, 220). — 2. Bildet sich bei der Einw. von HCl auf Zinn-Nickel-Legierungen, die einen Gehalt von 57.65 % bis 66.76 % Sn besitzen.

E. VIGOUROUX. — 3. Ni und Sn bilden eine Verb. dieser Zus. mit 43 % Ni; ihr entspricht ein ausgesprochenes Maximum der Schmelzkurve bei 1310°. H. GAUTIER (*Bull. soc. d'encourag.* [5] **1**, (1896) 1293). — Es wurde kein Maximum der Schmelzkurve beobachtet, nach dessen Lage man auf die Zus. der Verb. hätte schließen können; dagegen hielt sich die Temp. der primären Kristallisation zwischen 30 % und 45 % Ni konstant bei 1262° bis 1264°. Dabei traten Unterkühlungen von nur wenigen Graden auf und die Best. von Erhitzungskurven bestätigte, daß in diesem Konzentrationsintervall die Temp., bei der die Kristalle verschwinden, sich nicht ändert. Diese Erscheinung läßt sich nur so erklären, daß die Schmelze in diesem Konzentrationsbereiche in zwei Fll. zerfällt, aus denen sich bei Wärmeentziehung die Verb. Ni_3Sn_2 bildet. — Für die Formel Ni_3Sn_2 sprechen folgende Tatsachen: 1. Die Zeitdauer der Kristallisation bei 1262° hat ihr Maximum bei 42.5 % Ni; 2. die Zeitdauer der Kristallisation bei der Temp. der Horizontalen Ff verschwindet bei 43 % Ni; 3. bei 229° verschwindet die Zeitdauer der Kristallisation bei 42 % Ni. Der Mittelwert dieser drei Bestimmungen beträgt 42.5 % Ni (ber. für Ni_3Sn_2: 42.63 % Ni). G. Voss.

		nach (1)	VIGOUROUX.		(2)
Ni	42.35	42.73	42.55	41.25	41.23
Sn	57.65	57.20	57.28	57.80	58.75
Ni_3Sn_2	100.00	99.93	99.83	99.05	99.98

δ) NiSn. — 1. Durch abwechselnde Einw. von h. HNO_3 und schm. KOH auf die Legierungen von Ni und Sn mit 73.64 %, 83.65 % und 92.71 % Zinn. — 2. Entsteht auch bei der Einw. von HNO_3 auf die Legierungen mit einem Gehalte von 57.65 % bis 66.76 % Zinn. — Silberweißes kristallinisches, nicht magnetisches Pulver. — D.° 8.44; (ber. 7.93). Die B. der Verb. ist also von einer Kontraktion begleitet. — O, S und Cl reagieren leicht in der Hitze bzw. bei Rotglut. — Konz. oder verd. HCl, H_2SO_4 und Königswasser lösen das Pulver vollständig auf. HNO_3, schmelzende Alkalien, Alkalikarbonate und -nitrate sind nahezu wirkungslos. Schmelzendes $KClO_3$ oxydiert ziemlich leicht. — Die zinnreichste Nickelzinnverb. enthält also die beiden Metalle im Verhältnis von 1:1. Sn und Ni sind in dieser Art von Bronzen in Form von Verbb., nicht aber in Form von festen Lsgg., eutektischen Körpern oder isomorphen Gemischen vorhanden. — Gef. nach (1) 33.97 und 32 79 % Ni; 66.57 und 66.24 % Sn; nach (2) 33.72, 35.31 und 35.53 % Ni; 66.63, 64.32 und 65.50 % Sn. — E. VIGOUROUX (*Compt. rend.* **144**, 712; **145**, 429; *C.-B.* **1907**, Ib, 1664; IIb, 1315; *Bull. soc. chim.* [4] **1**, 451; *C.-B.* **1907**, IIa, 214).

Nickel und Thallium. Zu S. 177, vor Z. 2 v. u. — Hier einfügen:

A°. *Thallium-Nickel.* — Das Verhalten von Ni zu Tl ist fast dasselbe wie das von Ni zu Pb (s. dieses): Ni bildet mit Tl keine Verb. und die Metalle sind im fl. wie festen Zustande nur im begrenzten Maße mischbar; im festen Zustande bilden sich an Ni reiche Mischkristalle.

Gewichtsprozente		Primäre Kristallisation	Haltepunkt I		Haltepunkt II		Haltepunkt III
Ni	Tl		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	
100		1452					
99.5	0.5	1429	Wendepunkt 1396				
97.9	2.1	1421					
96.5	3.5	1412	1375	30			
88.1	11.9		1385	85			
77.5	22.5		1385	70	302	30	
57.2	42.8		1387	65	303	60	
32.1	67.9		1385	35	302	90	
16.0	84.0		1387	25	302	110	234
5.3	94.7		1387	10	302	130	233
1.2	98.8	302			302	150	234
	100						234

Auf der Kurve DC (Zustandsdiagramm s. Original) scheiden sich primär Nickelthalliummischkristalle aus, deren Zus. sich längs der Kurve Dn ändert. Der gesättigte Mischkristall n enthält ungefähr 3% Tl. Auf der Horizontalen CB bei 1386° sind zwei fl. Schichten mit den Kristallen des an Ni reichen Mischkristalls im Gleichgewicht Die Mischungslücke im fl. Zustande wurde zwischen 90% und 0% Ni gefunden. In Tl löst sich auch bei 1386° kein Ni und bei 302° kristallisiert daher zum Schluß das reine Metall. — Die Umwandlung von α- in β-Tl konnte in den an Tl reichen Schmelzen deutlich gefunden werden. Dieser Umwandlungspunkt liegt bei 324°.

Von 0% bis 3% Tl sind die Legierungen vollständig homogen, schön, silberweiß und oxydieren sich beim Erhitzen an der Luft weniger als reines Ni. Bei längerem Stehen an feuchter Luft bilden sich auf der Oberfläche graue Flecke. Von 10% Tl an bestehen die Könige aus zwei Schichten: die obere enthält an Ni reiche Mischkristalle mit wenig nicht gelöstem Tl, das sich sofort an der Luft oxydiert und als schwarzer Fleck auf der Schliffläche deutlich hervortritt; die untere besteht aus reinem Tl. — Bei den Legierungen mit ganz geringem Gehalte an Ni hatten sich die an Ni reichen Teile nicht mehr abgesetzt; die Nickelmischkristalle waren im Tl suspendiert.

Die *magnetische Umwandlungstemp.* des Ni wird durch Zusatz von Tl um ungefähr 15% erniedrigt.

Magnetische Umwandlung der Nickel-Thallium-Legierungen:

Gehalt an Ni in Gew.-Proz.	Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen in °
100	355	336
99.5	340	335
97.9	335	330
96.5	332	330
88.1	330	329
57.2	332	330

G. Voss (*Z. anorg. Chem.* 57, 49; *C.-B.* 1908, I, 807).

Nickel und Blei. A. *Bleinickel.* — Zu S. 178, Z. 23 v. u. — Ni geht mit Pb keine chemische Verb. ein. Man hat es hier mit einem Falle begrenzter Mischbarkeit sowohl im fl., als auch im festen Zustande zu tun.

Konz. in Gew.-%		Temp. der Knicke in °	Haltepunkt I		Haltepunkt II	
Ni	Pb		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
100		1451				
96.9	3.1	1442	Wendepunkt 1406			
91.6	8.4	1403	1337	30	325	15
81.2	18.8	1373	1340	85	329	30
71.1	28.9		1339	185	330	60
61.0	39.0		1343	155	329	90
50.7	49.3		1339	120	327	125
35.4	64.6		1338	100	329	135
20.3	79.7		1341	40	327	150
15.1	84.9	1326			328	170
10.0	90.0	1223			326	190
5.0	95.0	1025			329	200
	100	327				

Auf der Kurve DC (Zustandsdiagramm s. Original) scheiden sich primär Nickel-Blei-Mischkristalle aus, deren Zus. sich mit der Temp. längs der Kurve Db ändert, um im Punkte b die höchste Konzentration an Pb mit etwa 4% zu erreichen. Ein Schliff von 96.9% Ni

war vollständig homogen. Bei 1338° sind zwei fl. Schichten mit dem Mischkristalle b im Gleichgewicht. Die Löslichkeit der Mischkristalle in Pb nimmt mit der Temp. schnell ab. Der zweite eutektische Punkt wurde bei der Schmelztemperatur des reinen Pb gefunden; also ist der nickelreiche Mischkristall bei dieser Temp. in fl. Pb nicht merklich löslich.

Die Legierung mit 96.9% Ni ist homogen und zeigt erst nach starkem Aetzen mit Königswasser auf ihrer Schliffseite Polygone mit undeutlichen Konturen. — Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 91.6% und 81.2% Ni waren die primär ausgeschiedenen Mischkristalle mit dazwischen liegendem Pb zu sehen. — Zwischen 16% und 72% Ni bestanden die Könige aus zwei scharf voneinander getrennten Schichten: die untere fast aus reinem Pb mit wenig Mischkristallen bestehend; die obere vorwiegend aus an Ni reichen Mischkristallen, zwischen welchen Tröpfchen von Pb zu sehen waren, zusammengesetzt. Dieselbe Struktur wie die untere Schicht zeigen auch die Legierungen zwischen 16% und 0% Ni.

Bei Zimmertemperatur sind selbst Legierungen mit dem kleinsten Gehalt an Ni magnetisierbar.

Magnetische Umwandlung der Nickel-Blei-Legierungen:

Gehalt an Ni in Gew.-Proz.	Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen in °	Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen in °
100	355	335
96.9	365	340
91.6	363	338
81.2	368	339
71.1	365	337
35.4 obere Schicht	367	335
35.4 untere Schicht	365	335
10.0	368	337

G. Voss (*Z. anorg. Chem.* 57, 45; *C.-B.* **1908**, I, 807).

Nickel und Eisen. I. *Nickeleisen.* a) *Natürliches.* — Zu S. 179, Z. 30 v. u. — Ueber *Souesit*, ein gediegenes Nickeleisen in den Goldsanden des Fraser (British Columbia, Canada): G. C. Hoffmann (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **19**, 319; *C.-B.* **1905**, I, 1510).

b) *Nickeleisen und Nickelstahl.* α) *Allgemeines.* — Zu S. 180, Z. 14 v. o. — Ein äußerst dichter Stahl von großer Festigkeit und hoher Elastizitätsgrenze, der keine Neigung zur Rißbildung hat, wird dadurch erhalten, daß man der Legierung bis zu 3% Vanadiumkarbid hinzufügt, um neben dem bekannten Vanadiumzusatz einen gewissen Gehalt an C in die Legierungen hineinzubringen. A. Jacobsen (*D. R.-P.* 199710 (1906); *C.-B.* **1908**, II, 361).

β) *Eigenschaften.* — Zu S. 183, Z. 12 v. o. — Veränderung des Elastizitäts- und Torsionskoeffizienten unter dem Einflusse der Magnetisierung: K. Honda u. T. Terada (*Phil. Mag.* [6] **13**, 36; *C.-B.* **1907**, Ia, 515). — Der Elastizitätsmodul von überlasteten Nickelstahl wird nach der Erholung völlig wieder der alte; die elastische Grenze wird sogar manchmal etwas erhöht. Eintauchen des überlasteten Materials in kochendes W. beschleunigt die Erholung. Kohlestahle scheinen sich schneller zu erholen als Nickelstahle. E. L. Hancock (*Phil. Mag.* [6] **13**, 688; *C.-B.* **1907**, IIa, 644). — Wirkung von Zug auf die Magnetisierung und die reziproken Beziehungen der Magnetisierung auf die Veränderung der elastischen Konstanten: K. Honda u. T. Terada (*Phil. Mag.* [6] **14**, 65; *C.-B.* **1907**, IIa, 1144). — Aenderung des Emissionsvermögen mit der Temperatur: H. Rubens u. E. Hagen (*Ber. d. physik. Ges.* 6, 710; *Physikal. Z.* 9, (1908) 874; *C.-B.* **1909**, Ia, 126).

Zu S. 183, Z. 22 v. u. — Okkludiertes Gas in einem besonderen Nickelstahl. G. Belloc (*Compt. rend.* **147**, 244; *C.-B.* **1908**, II, 917).

Zu S. 184, Z. 4 v. o. — Eine Legierung aus 95% Fe und 5% Ni widersteht H_2SO_4 und schwefelsauren Schmelzen, gegen HNO_3 unbeständig. Fairlie (*Engng. Rev.* **15**, (1906) 390; *Rev. Mét.* **4**, (1907) *Extr.* 636).

Zu S. 184, Z. 29 v. u. — Hier einschieben:

γ[1]) *Analytisches.* — S. S. 36, 37 u. 1391. — Thermomagnetische Analyse von künstlichen Nickel-Eisen-Legierungen: S. W. J. Smith (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, 132; *C.-B.* **1907**, Ib, 1754).

III. A. *Ferronickelsulfid.* — Zu S. 185, Z. 29 v. u. — Hier einschieben: *Allgemeines.* — Aus dem Diagramm FeS-Ni_3S_2 ergibt sich das Vorhandensein der Verb. $(FeS)_2,Ni_3S_2$ (F. 840°). Ni_3S_2 bildet mit dieser Verb. eine lückenlose Reihe von Mischkristallen, FeS nur solche von sehr geringer Konzentration. In der Schmelze ist diese Verb. sehr stark dissoziiert (in 2 FeS + Ni_3S_2) anzunehmen. Alle diese Legierungen erleiden im festen Zustande komplizierte Umwandlungen. — Aus dem Diagramm FeS-Ni_2S ergibt sich, daß Ni_2S, obwohl im freien Zustande nicht beständig, doch in Verbb. mit FeS existieren kann. Aus der Schmelze scheidet sich nur eine Verb., $(FeS)_2,Ni_2S$, bei 886° aus, welche jedoch nur bei höherer Temp. beständig ist und selbst durch Abschrecken nicht festgehalten werden kann; sie zers. sich bei 575° zu $(FeS)_3,(Ni_2S)_2$ und FeS. Bei noch tieferer, aber nicht bestimmbarer Temp. vereinigt sich diese letztere Verb. mit überschüssigem FeS zu $(FeS)_4,Ni_2S$. Ein merklicher thermischer Effekt tritt dabei nicht auf. Dieser Körper ist nur mikrographisch und durch die Unters. des spez. Gew. erkannt worden. Infolge der Unbeständigkeit des Ni_2S liegt bei Legierungen, welche weniger FeS enthalten als $(FeS)_2,Ni_2S$ (54% FeS), oberhalb 575°, bei solchen mit weniger als $(FeS)_3,(Ni_2S)_2$ (47% FeS), unterhalb 575° kein binäres System mehr vor. Nach der Seite des Ni_2S zu scheint in wachsender Menge freies Ni aufzutreten. K. Bornemann (*Metall.* 5, 61; *C.-B.* **1908**, I, 1806).

VI. B. *Nickelferrocyanid.* c) — Zu S. 186, Z. 10 und 3 v. u. — Lies $2Ni_2Fe(CN)_6, 2Ni_3[Fe(CN)_6]_2, 47H_2O$ statt $2Ni_2Fe(CN)_6, 2Ni_3Fe(CN)_6, 47H_2O$.

A. Gutbier.

KOBALT.

B. *Vorkommen.* — Zu S. 191, Z. 8 v. u. — Lagerstätten von Kobaltnickelarseniden: W. G. Miller (*J. Soc. Chem. Ind.* **26**, 239; *C.-B.* **1907**, Ib, 1509).

C. *Verarbeitung von Kobalterzen auf reine Kobaltverbindungen.* — Zu S. 194, Z. 27 v. o. — 13. Kobalterz wird in der obersten Kammer eines elektrischen Ofens auf etwa 1500° gebracht, um den S zu sublimieren, der abgesaugt wird; in der nächsten Kammer auf etwa 2000°, um As zu sublimieren; in der dritten Kammer wird bei 2500° durch Einw. von Dampf und Salzwasser oder der Lsg. eines anderen Chlorids AgCl gebildet, das kondensiert und auf Ag verarbeitet wird; in der letzten Kammer (3000°) verdampfen Ni und Co zusammen und werden später getrennt. J. H. Reid (*D. R.-P.* 201853 (1907); *C.-B.* **1908**, II, 1143).

Zu S. 194, Z. 33 v. o. — Gewinnung von Co neben Cu, Zn, Cd, Ag und W aus ihren kohlensauren oder oxydischen Erzen in Form von Hydroxyden. Vgl. Ni, S. 1386 und D. Lance (*D. R.-P.* 188793 (1905); *C.-B.* **1907**, IIb, 1873). — Verf. zur Abscheidung von Co, Ni und Mn aus Rohlaugen unter gleichzeitiger Trennung des Mn vom Ni und Kobalt: G. Schreiber (*D. R.-P.* 203310 (1907); *C.-B.* **1908**, II, 1657).

F. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 197, Z. 21 v. o. — Untersuchung der optischen Eigenschaften von Films aus Kobalt: C. A. Skinner u. A. Q. Tool (*Phil. Mag.* [6] **16**, (1908) 833; *C.-B.* **1909**, Ia, 334).

Zu S. 197, Z. 25 v. o. — 1464° (für 99.95 %iges Metall), G. K. Burgess (*Bull. Bureau Standards* **3**, (1907) 345; *C.-B.* **1908**, I, 341); 1494° (unter Annahme, daß Ni bei 1451° schmilzt). K. Friedrich (*Metall.* **5**, 150; *C.-B.* **1908**, I, 1925).

Zu S. 197, Z. 28 v. u. — Co ist weniger flüchtig als Ni; unter den gleichen Bedingungen, unter denen ungefähr 56 g Ni destillierten, gingen nur 20 g Co über. Moissan (*Ann.* **351**, 510; *C.-B.* **1907**, Ib, 1243).

Zu S. 197, Z. 16 v. u. — Einfluß transversaler Magnetisierung auf die elektrische Leitfähigkeit: L. Grunmach u. F. Weidert (*Physikal. Z.* **7**, (1906) 729; *Ber. d. physik. Ges.* **4**, (1906) 359; *C.-B.* **1907**, Ia, 605).

Zu S. 197, Z. 14 v. u. — Thermoelektrizität: H. Pécheux (*Compt. rend.* **147**, 532; *C.-B.* **1908**, II, 1410).

Zu S. 198, Z. 26 v. u. — Potentialdifferenz des Gleichstromlichtbogens zwischen Kobaltelektroden: C. E. Guye u. L. Zebrikow (*Compt. rend.* **145**, 169; *C.-B.* **1907**, IIb, 1302).

G. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 198, Z. 3 v. u. — Nach Ramann einfügen: H. G. Byers (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1718; *C.-B.* **1909**, Ia, 708).

Zu S. 199, Z. 19 v. u. — Geht wie Ni in Lsgg. von $K_2S_2O_8$ oder $(NH_4)_2S_2O_8$ ohne Entw. von Gasen in Lsg., doch verläuft hier die Rk. etwas langsamer. M. G. Levi, E. Migliorini u. G. Ercolini (*Gazz. chim. ital.* **38**, I, 583; *C.-B.* **1908**, II, 482).

H. *Atomgewicht.* — Zu S. 201, Z. 6 v. o. — *J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1580; *C.-B.* **1907**, Ia, 221.

Zu S. 201, Z. 8 v. o. — S. auch G. D. Hinrichs (*Monit. scient.* [4] 22, I, 155; *C.-B.* **1908**, I, 1240).

K. *Verwendung des Kobalts und seiner Verbindungen.* — Zu S. 201, Z. 14 v. u. — Zu Darst. von Elektroden für elektrische Sammler: Nya Ackumulator-Aktiebolaget Iungner (*D. R.-P.* 187734 (1906); *C.-B.* **1907**, IIa, 1132; *D. R.-P.* 193108; *C.-B.* **1908**, I, 687). — Verfahren zur Herstellung von Platinüberzügen auf Kobaltunterlagen: M. Baum (*D. R.-P.* 201664 (1907); *C.-B.* **1908**, II, 1073). — Co und seine Bedeutung für die Technik unter besonderer Berücksichtigung der Stahlindustrie: A. Haenig (*Oesterr. Z. Berg-Hüttenw.* **56**, 177; *C.-B.* **1908**, I, 2116).

L. *Nachweis, Bestimmung und Trennung des Kobalts.* I. *Nachweis.* — Zu S. 202, Z. 6 v. o. — Mikrochemischer Nachweis: M. Emm. Pozzi Escot (*Ann. chim. anal. appl.* **12**, 237; *C.-B.* **1907**, IIa, 484). N. Schoorl (*Chem. Weekbl.* **4**, (1907) 813; *C.-B.* **1908**, I, 408).

VII. *Trennungen.* — 5. *Von Eisen.* — Zu S. 203, Z. 23 v. o. — W. Funk (*Z. anal. Chem.* **46**, 1; *C.-B.* **1907**, Ia, 668).

8. *Von Mangan.* — Zu S. 203, Z. 29 v. o. — W. Funk.

12. *Von Zink.* — Zu S. 203, Z. 37 v. o. — W. Funk (*Z. anal. Chem.* **46**, 93; *C.-B.* **1907**, Ib, 1077).

Zu S. 203, Z. 37 v. o. — Hier einschieben:

13. *Von Zinn:* N. Puschin u. R. Trechcinski (*J. russ. phys. Ges.* **37**, (1905) 828 *C.-B.* **1906**, Ia, 401; *Elektrochem. Z.* **14**, 47; *C.-B.* **1907**, IIa, 636).

Kobalt und Sauerstoff. B. CoO. *Kobaltooxyd.* a) *Wasserfreies.* — Zu S. 205, Z. 20 v. u. — CoO zeigte nach 3stündigem Erhitzen auf 1100° keinen Druck und erwies sich auch der Analyse nach unverändert. H. W. Foote u. E. K. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1344; *C.-B.* **1908**, II, 1496).

Zu S. 206, Z. 16 v. o. — Wird durch trockenes NH_4Cl in Metall, durch wss. NH_4Cl unter Entw. von NH_3 in $CoCl_2$ verwandelt. L. Santi (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 673; *C.-B.* **1904**, II, 1625).

c) *Kolloidales Kobaltoxyd.* — Zu S. 207, Z. 24 v. o. — 10 ccm einer Lsg. von 20 g nickelfreiem $Co(NO_3)_2$ in 200 ccm W. werden auf etwa 300 ccm verd., mit einigen Tropfen Phenolphtaleïn versetzt und nun in der Kälte so lange mit $^1/_2$-n. KOH vermischt, bis eben Rötung eintritt. Der blaue Nd. setzt sich sehr schnell zu Boden. Die darüberstehende klare Fl. wird sogleich durch Abhebern soweit als möglich abgetrennt, dann wird wieder k. W. aufgefüllt und der ganze Vorgang so lange wiederholt, bis die Waschwässer alkalifrei sind. Es ist unbedingt notwendig, dieses Auswaschen so schnell als möglich und in einem Zuge durchzuführen, selbst auf die Gefahr hin, daß kleine noch nicht abgesetzte Teile des Nd. beim Abhebern der Waschwässer verloren gehen. Der Nd. wird hierauf in einen Kochkolben gespült, mit etwa 300 ccm W. und 10 ccm $^1/_{20}$-n. HCl versetzt und das Ganze zum Sieden erhitzt. Hierauf wird in der bei kolloidalem $Al(OH)_3$ (ds. Handb. II, 2, 726) beschriebenen Weise mit weiterem Zusatz von HCl vorgegangen. Bei einem Verbrauche von 25.2 bzw. 27.3 ccm $^1/_{20}$-n. HCl entsteht ein gelbgrünes, durch seine scheinbare Fluoreszenz an das Aussehen roher Mineralöle erinnerndes Sol. — Wenig haltbar; koaguliert meist bereits nach 24stündigem Stehen ohne weiteres. — Enthielt in 300 ccm 0.284 g Co_2O_3. — A. Müller (*Z. anorg. Chem.* **57**, 315; *C.-B.* **1908**, I, 1369). — Verfahren zur Darst. von kolloidalem Hydroxyd bei Ggw. von Eiweißspaltungsprodukten: Kalle & Co. (*D. R.-P.* 180729 (1901); *C.-B.* **1907**, Ia, 856).

d) *Kobaltosalze.* — Zu S. 210, Z. 12 v. o. — Dieselbe Rk. entsteht auch durch $Ba(OH)_2$, $CaCl_2$ und andere W. entziehende Mittel. Die Rk. ist sehr empfindlich. E. Piñerua Alvarez (*Ann. Chim. anal. appl.* **11**, 445; *Chem. N.* **94**, (1906) 306; *C.-B.* **1907**, Ia, 424).

Zu S. 213, Anfang von Abschnitt 10. — Die Wanderungsgeschwindigkeit des Co·· ist kleiner als die der Alkali- und Erdalkalimetalle und die des Mg··. H. C. Jones u. J. N. Pearce (*Am. Chem. J.* 38. (1907) 724).

Zu S. 214, Z. 28 v. o. — Vgl. auch F. Wohlwill (*Arch. exp. Path.* 56, 403; *C.-B.* **1907**, IIa, 81).

D. Co_3O_4. *Kobaltokobaltioxyd.* — Zu S. 215, Z. 7 v. u. — Zerfällt bei höherer Temp. in CoO und O, denn der Dissoziationsdruck erreicht bei etwa 905° den Sauerstoffdruck der Luft. H. W. Foote u. E. K. Smith (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1344; *C.-B.* **1908**, II, 1496).

F. Co_2O_3. *Kobaltioxyd.* — Zu S. 217, Z. 5 v. o. — 4. Mischt man gleiche Vol. 50 % ig. Natriumtartrat-, 30 % ig. $CoSO_4$- und 30 % ig. NaOH-Lsg., so löst sich das anfangs ausfallende $Co(OH)_2$ schnell wieder auf und man erhält eine violettrötliche Fl., die sich beim Schütteln mit Luft, besser noch mit O, immer intensiver grün färbt. Die Menge an absorbiertem O nimmt ständig zu, während die Menge von O, welche vom Co zurückgehalten wird, begrenzt ist. Hieraus folgt, daß die organische Fl. ebenfalls mit in Rk. tritt, indem sie die grüne Co-Verb. reduziert und einen Teil des Co im zweiwertigen Zustande erhält, welcher sich unaufhörlich oxydiert und der Fl. den O abtritt. Diese Wirkung der organischen Fl. kann durch Zusatz von $^1/_2$ Vol. Glyzerin aufgehoben werden, denn dann ist die Aufnahme von O begrenzt, und zwar nimmt diese Grenze mit der Menge der zugesetzten NaOH bis zu einem Maximum zu, welches bei der oben angegebenen NaOH-Menge erreicht ist. Unter diesen Versuchsbedingungen wird von 2 At. Co 1 At. O zurückgehalten und die entstehende Verb. entspricht also der Zus. Co_2O_3. Das Gasvolumen zeigt aber gleichzeitig die Absorption von 2 At. O an, so daß auch jetzt noch die organische Fl. mit in Rk. tritt, doch wirkt sie nicht mehr auf das oxydierte Co, sondern lediglich als Empfänger während der Oxydation selbst. — Die Lsg. vermag noch NO zu fixieren. A. Job (*Compt. rend.* **144**, 1044; *C.-B.* **1907**, IIa, 208).

Kobalt und Stickstoff. *Uebersicht.* — Zu S. 225, Z. 19 v. o. — „O. *Ammoniumkobaltonitrat*, S. 230" ist zu streichen!

E. *Kobaltonitrat.* b) *Normales.* $Co(NO_3)_2$. 5. *Physikalische Eigenschaften der wässrigen Lösung des* $Co(NO_3)_2$. — Zu S. 228, Anfang des Abschnitts 5. — Hydratbildung nach H. C. Jones u. J. N. Pearce (*Am. Chem. J.* 38, (1907) 713). Bei m g-Mol. Kobaltonitrat in 1 l Lsg., der aus der Leitfähigkeit ber. Dissoziation α und der korr. molekularen Gefrierpunktserniedrigung l' sind M g-Mol. H_2O mit dem gelösten Salz und H g-Mol. H_2O mit 1 Mol. Kobaltonitrat verbunden:

m	0.025	0.05	0.075	0.10	0.25	0.5	0.75	1.00	1.5	2.0
α	85.62	81.73	77.95	76.48	69.28	62.02	55.54	50.08	40.45	31.55
l'	5.3602	5.1354	5.0702	4.9889	5.0296	5.323	5.627	5.990	6.779	8.607
M	3.266	2.544	3.402	3.161	6.445	12.070	16.880	21.020	27.980	30.123
H	130.6	59.8	45.3	31.6	25.8	24.1	22.5	21.0	18.07	18.0

Zu S. 229, letzte Zeile. — Dichten der Lsgg. nach H. C. Jones und J. N. Pearce bei m g-Mol. bzw. x g Kobaltonitrat in 1 l Lsg.

m	0.01	0.025	0.05	0.075	0.10	0.25
x	1.830	4.577	9.154	13.731	18.308	45.77
D.	1.001496	1.003863	1.007579	1.011289	1.015084	1.03737

m	0.5	0.75	1.00	1.5	2.0
x	91.54	137.31	183.08	274.62	366.16
D.	1.07415	1.11204	1.14612	1.21720	1.28576

Zu S. 229, hinter Z. 9 v. o. — Gefrierpunktserniedrigung nach H. C. Jones u. J. N. Pearce (Δ = korr., Δ/m = molekulare Erniedrigung bei m g-Mol. Kobaltonitrat in 1 l Lsg.):

m	0.10	0.025	0.05	0.075	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	1.5	2.0
Δ	0.0553	0.1341	0.2572	0.3812	0.5005	1.2705	2.708	4.338	6.220	10.888	18.863
Δ/m	5.5300	5.3640	5.1434	5.0826	5.0050	5.0082	5.417	5.784	6.220	7.192	9.431

Zu S. 229, hinter Z. 19 v. o. — Molekulare Leitfähigkeit nach H. C. JONES und J. N. PEARCE (μ_v bei 1 g-Mol. Kobaltonitrat in v l Lsg.) und annähernde Dissoziation α:

v	100	40	20	13.334	10	4	2	1.333	1	0.668	0.5
μ_v	108.66	100.69	96.12	91.67	89.94	81.48	72.94	65.32	58.89	47.57	37.10
α	92.40	85.62	81.73	77.95	76.48	69.28	62.02	55.54	50.08	40.45	31.55

$\mu_{\infty}0^0$ = 117.6. Vgl. a. H. C. JONES u. BASSETT (*Am. Chem. J.* **33**, (1905) 569).

Auf S. 229, Z. 8 v. u. ist einzufügen:

M[1]. *Kobaltonitrattrihydrazin.* $Co(NO_3)_2,3N_2H_4$. — 10 g $Co(NO_3)_2,6NH_3$ werden mit 30 ccm 50 %ig. N_2H_4,H_2O eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Abgesaugt, mit W., dann mit A. und Ae. gewaschen und im Vakuumexsikkator über KOH und H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 8 g. — Hellgelbes, leichtes Pulver. — Explodiert unter Lichterscheinung heftig beim Erhitzen. — Zers. sich mit h. W. zu einer grünen Substanz. — Explodiert mit konz. Schwefelsäure. H. FRANZEN u. O. v. MAYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 274; *C.-B.* **1909**, I a, 346).

	Berechnet.	FRANZEN u. v. MAYER. Gefunden.		
Co	21.12	21.15	21.54	21.53
N	40.20	40.09	40.14	
Hydrazinstickstoff	30.15	29.51		

Zu S. 230, Z. 14 v. o. -- Der ganze Absatz bis Z. 31 v. o. ist zu streichen!

Kobalt und Schwefel. A. *Kobaltsulfide.* — Zu S. 230, Z. 12 v. u. — Hier einfügen:

a[0]) *Allgemeines.* — Die an S reichste Co-Legierung enthält durchschnittlich 33.63 % S. — Beobachtet wurden vier Kristallarten: I. nahezu reines Co; II. kann der Zeitdauer nach Co_4S_3 (ber. 71.0 % Co) sein; IIa ist eine feste Lsg. von Co_4S_3 mit Co, die im gesättigten Zustande etwa 72.3 % Co enthält; III. ist möglicherweise CoS (mit 64.8 % Co); IV. kann aus Co_5S_4 (70.0 % Co) oder Co_6S_5 (68.8 % Co) bestehen; letztere Annahme ist wahrscheinlicher. — Die an Co reicheren Legierungen sind ziemlich dicht, die an S reicheren sehr porös. Die Farbe geht mit steigendem Gehalte an S von Kobaltweiß in ein bronzeartiges Strohgelb über. — Alle an Co reicheren Legierungen mit bis zu 68.69 % Co sind magnetisch. K. FRIEDRICH (*Metall.* **5**, 212; *C.-B.* **1908**, I, 2012).

b) CoS. *Kobaltosulfid.* α) *Wasserfreies.* — Zu S. 231, Z. 5 v. u. — Löst sich zu 41.62×10^{-6} Mol. im Liter in reinem Wasser. O. WEIGEL (*Z. physik. Chem.* **58**, 293; *C.-B.* **1907**, I a, 794).

c) Co_3S_4. — Zu S. 232, Z. 22 v. u. — Bei der Darst. von Co_2S_3 nach (5) wurde einmal bei längerem Erhitzen auf Weißrotglut ein Prod. von nahezu dieser Zus. erhalten. J. u. L. BELLUCCI (*Atti dei Linc.* [5] **17**, I, 28; *C.-B.* **1908**, I, 927). [Analysen fehlen.]

d) Co_2S_3. *Kobaltisulfid.* — Zu S. 233, Z. 2 v. o. — 5. Entsteht immer statt des erwarteten Sulfosalzes beim Schmelzen von Kobaltverbindungen mit S und Alkalikarbonaten unter verschiedensten Bedingungen. Am besten erhält man es bei mehrstündigem Schmelzen eines Gemisches von 1 Tl. $CoCO_3$, 6 Tl. S und 6 Tl. K_2CO_3 bei Rotglut. J. u. L. BELLUCCI. [Analysen fehlen.]

Zu S. 233, Z. 5. v. o. — Nach (5) glänzende, stahlgraue Kristalle, die sehr beständig gegen W. sind und beim Glühen im Röhrchen ein Sublimat von S liefern. J. u. L. BELLUCCI.

E. 1. *Kobaltosulfate.* a) *Basische.* — Zu S. 235, letzte Zeile. — Hier einfügen:

γ) $4CoO,SO_3$. — Entsteht bei der vollständigen Fällung von $CoSO_4$ mit kaustischen Alkalien. SP. U. PICKERING (*Proc. Chem. Soc.* **23**, 261; *J. Chem. Soc.* **91**, (1907) 1981; *C.-B.* **1908**, I, 600). [Keine näheren Angaben.]

b) *Normales.* $CoSO_4$. a[1]) (statt a) auf S. 235) *Wasserfreies.* — Zu S. 235, Z. 27 v. o. — $CoSO_4$ wird weniger stark hydrolysiert als $NiSO_4$. Die Versuche mit einem Element: H_2 | $CoSO_4$ | NH_4NO_3 | Kalomelelektrode ergeben für $Co^{\cdot\cdot} + 2OH' \gtreqless Co(OH)_2$ mit $K \times 10^{14}$ im Mittel 0.44. H. G. DENHAM (*Proc. Chem. Soc.* **23**, (1907) 260; *J. Chem. Soc.* **93**, 61; *C.-B.* **1908**, I, 789). — Aufnahme von NO durch $CoSO_4$:

Temp.	Druck.	v Gef.	v Ber.
	760.0		25.57
20.15°	678.3	23.47	23.55
20.16°	653.5	23.01	22.93
20.20°	636.6	22.55	22.51
20.30°	615.9	21.99	22.00
20.40°	600.0	21.56	21.60

Locker chemisch gebundener Anteil: 6.7288; einfach absorbierter: 0.024791; Absorptionskoeffizient: 0.09146. G. HÜFNER (*Z. physik. Chem.* **59**, 422; *C.-B.* **1907**, IIa, 516). — Der Absorptionskoeffizient für NO für bei 20° gesättigte Lsgg. von $CoSO_4$ ist 0.0288. F. L. USHER (*Z. physik. Chem.* **62**, 624; *C.-B.* **1908**, II, 381).

a[2]) (statt b) auf S. 235) *Wasserhaltiges.* δ) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Zu S. 236, Z. 12 v. o. — D. 2.000. GOSSNER (*Ber.* **40**, 2373; *C.-B.* **1907**, IIa, 503).

ε) *Mit* 7 *Mol.* H_2O. — Zu S. 236, Z. 15 v. u. — Hält beim Trocknen in der Leere des Kathodenlichts sein siebentes Mol. H_2O ungefähr ebenso fest wie Eisenvitriol. F. KRAFFT (*Ber.* **40**, (1907) 4773; *C.-B.* **1908**, I, 340).

ζ) *Wässrige Lösung des* $CoSO_4$. — Zu S. 238, vor Z. 5 v. u. einzuschieben. — Dissoziation und molekulare Leitfähigkeit (a. a. O. auch Zahlen für 10° und 35°) nach H. C. JONES u. C. A. JACOBSON (*Am. Chem. J.* **40**, (1908) 332):

V	Dissoziation in %. 0°	25°	Mol. Leitfähigkeit. 0°	25°	Temperaturkoeffizienten. 0° bis 10°	10° bis 25°	25° bis 35°
2	26.6	25.7	29.47	55.10	0.97	1.06	1.04
8	37.9	36.6	42.06	78.37	1.39	1.49	1.47
16	44.4	43.0	49.26	91.97	1.63	1.76	1.74
32	50.7	49.2	56.26	105.4	1.88	2.02	2.04
128	68.4	67.0	75.89	143.4	2.56	2.79	2.87
512	85.6	84.2	94.88	180.2	3.21	3.55	3.79
1024	91.9	92.0	101.9	196.9	3.57	3.95	4.23
2048	100.0	100.0	110.9	214.1	3.75	4.38	4.51

Zu S. 239, Z. 12 v. o. — Kobaltosulfat und das Potential des Ozons: ST. JAHN (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 292; *C.-B.* **1909**, Ia, 337).

Auf S. 241, Z. 7 v. u. ist einzufügen:

c) *Kobaltosulfattrihydrazin.* $CoSO_4,3N_2H_4$. — 1. 10 g $CoSO_4,5NH_3$ werden mit 40 ccm 50%ig. N_2H_4,H_2O ½ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Heiß abgesaugt, mit W., A. und Ae. gewaschen und mehrere Tage im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 und KOH getrocknet. — 2. 12 g $CoSO_4,7H_2O$ werden in 100 g W. gelöst und h. mit 40 ccm 50%ig. N_2H_4,H_2O gefällt. Weiterbehandlung nach (1). — Lehmgelbes, kristallinisches Pulver. — Unl. in W.; zersetzt sich mit sd. W. zu einem grünen Pulver. — Ll. in NH_3 und verd. Säuren. — Enthält lufttrocken wahrscheinlich ½ Mol. W. und zersetzt sich dann allmählich, wenn es in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird. Das exsikkatortrockene Salz ist auch in verschlossenen Gefäßen haltbar. H. FRANZEN u. O. v. MAYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 272; *C. B.* **1909**, Ia, 346).

Mit $^1/_2$ Mol. H_2O. Wasserfrei (Exsikkator)		Franzen u. v. Mayer. Gefunden. Lufttrocken				Franzen u. v. Mayer. Gefunden. Nach 1).	Nach (2).	
Co	22.66	22.59		Co	23.47	23.32	23.37	23.0
N	32.35	32.42	32.62	N	33.51	33.56	32.09	
SO_4	36.89	36.59		SO_4	38.21	38.18		

Kobalt und Chlor. A. *Kobaltochlorid.* b) *Normales.* $CoCl_2$. b[1]) statt a) auf S. 247) *Wasserfreies* $CoCl_2$. — Zu S. 249, Z. 8 v. o. — Reagiert beim Auflösen in Aethylamin mit diesem unter B. eines unl. Niederschlags. F. L. Shinn (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 537; *C.-B.* **1908**, I, 196).

b[2]) (statt b) auf S. 250) *Wasserhaltiges.* ε) *Mit* 6 *Mol.* H_2O. — Zu S. 19 v. o. — Siedepunktserhöhung einer wss. Lsg. von 8.103 g $CoCl_2,6H_2O$ in 100 g W. durch NaCl:

g NaCl:	0	5	10	15
Siedepunktserhöhung:	0.385	0.408	0.477	0.561

In alkoh. Lsg. bewirken Gemische von LiCl und $CoCl_2,6H_2O$ abnorm kleine Siedepunktserhöhungen: Eine Lsg. von 11.13 g $CoCl_2,6H_2O$ in 100 g A. zeigte eine Siedepunktserhöhung von 0.240, eine Mischung dieser mit 2 g $LiCl,2H_2O$ eine solche von 0.630, während die Summe der Erhöhungen 0.705 betragen würde. A. Benrath (*Z. anorg. Chem.* **58**, 257; *C.-B.* **1908**, II, 132).

η) *Ursache der Farbenveränderungen der Lösungen von* $CoCl_2$. — Zu S. 253, Z. 12 v. o; vor dieser Ueberschrift einzuschieben:

Wässrige Lösung des $CoCl_2$. — Die Aenderung der *Hydrolyse* ist zwar von Tag zu Tag nur sehr gering, aber doch so, daß keine Konstante erhalten werden kann. Um einen Näherungswert für den Vergleich zu erhalten, wurde — Element: $H_2|CoCl_2|NH_4NO_3|$Kalomelelektrode, $v = 32$ — der Mittelwert von [H˙] genommen und aus diesem die prozentische Hydrolyse für eine Rk. erster Stufe zu 0.17 % berechnet. Eine Lsg. $v = 16$ wurde sogleich nach ihrer Darst. gemessen. Die prozentische Hydrolyse berechnete sich aus der EMK. (0.5 = 90 Volt) zu 0.11. Die Unterschiede, welchen man bei der Aenderung der Hydrolyse mit der Temp. begegnet — Element: $H_2|CoCl_2|NH_4NO_3|$Kalomelelektrode, $v = 0.5$ — sind stärker ausgesprochen, als gewöhnlich. Bei 86 % ist der Wert der H˙-Ionenkonzentration beim Erhitzen 28 % größer als die bei derselben Temp. beim Abkühlen erhaltene Zahl; bei 67 % ist der Unterschied auf 42 % und bei 50° auf 54 % gestiegen. Es ist anzunehmen, daß die ursprüngliche Lsg. bei 25° keinen Gleichgewichtszustand erreicht hat, sondern daß die Hydrolyse langsam zurückging. H. G. Denham (*Z. anorg. Chem.* **57**, 389; *C.-B.* **1908**, I, 1670).

Hydratbildung nach H. C. Jones und J. N. Pearce (*Am. Chem. J.* **38**, (1907) 710). [Ueber die Bedeutung der Buchstaben hier und im folgenden siehe S. 1443]:

m	0.025	0.05	0.075	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	1.5	2.0
α	89.62	84.87	82.05	78.85	71.61	63.41	56.54	50.92	41.53	32.91
Γ	5.5776	5.2164	5.1385	5.1070	5.2057	5.6176	5.9937	6.6394	7.9270	8.6594
M	3.822	2.122	2.444	3.413	5.292	13.93	18.22	24.14	31.69	35.76
H	152.88	42.44	33.68	34.13	28.31	27.86	25.09	24.14	21.1	17.88

Zu S. 250, Z. 18 v. o. — Magnetische Empfindlichkeit der Lsgg.: P. Pascal (*Compt. rend.* **147**, 242; *C.-B.* **1908**, II, 842).

Zu S. 253, Z. 24 v. u. — S. a. A. Benrath (*Z. anorg. Chem.* **54**, 328; *C.-B.* **1907**, IIa, 671).

Zu S. 255, hinter Z. 6 v. o. — Absorptionsspektra der wss. Lsg. und ihre Beeinflussung durch die Ggw. anderer Salze mit großem Hydratationsvermögen: H. C. Jones u. H. S. Uhler (*Am. Chem. J.* **37**, 126, 207 u. 244; *C.-B.* **1907**, Ia, 699; Ib, 1242). — Verwendung als spez. Förderer der parthenogenetischen Entw. von Strongylocentrotus lividus: Y. Delage (*Compt. rend.* **143**, (1906) 863; *C.-B.* **1907**, Ia, 359).

Zu S. 256, einzuschieben vor „Leitfähigkeitsbest." — Dichten der Lsgg. nach H. C. Jones u. J. N. Pearce:

m	0.01	0.025	0.05	0.075	0.10	0.25
x	1.299	3.247	6.495	9.7425	12.990	32.475
D.	1.001159	1.003052	1.006065	1.009190	1.012386	1.03049

m	0.50	0.75	1.00	1.5	2.0
x	64.95	97.425	129.90	194.85	25.98
D.	1.05492	1.09118	1.11847	1.17502	1.23637

Zu S. 257, einzuschieben vor „Siedepunktserhöhung". — Molekulare Leitfähigkeit und annähernde Dissoziation nach H. C. JONES u. J. N. PEARCE:

v	100	40	20	13.34	10	4	2	1.334	1	0.667	0.5
μ_v	113.06	104.86	99.30	96.00	92.26	83.79	73.86	66.15	59.58	48 59	38 51
α	96.63	89.62	84.80	82.05	78.85	71.61	63.14	56.54	50.92	41.53	32.91

Zu S. 257, letzte Zeile. — Gefrierpunktserniedrigung nach H. C. JONES u. J. N. PEARCE:

m	0.01	0.025	0 05	0 075	0.10	0.25
Δ	0.06241	0.1394	0.2609	0.3356	0.5110	1.3040
Δ/m	6.241	5.5786	5.2186	5.1413	5.1100	5.2160

m	0.50	0.75	1.00	1.5	2.0
Δ	2.8371	4.5860	6.7157	12.1308	17.7342
Δ/m	5.6743	6.1147	6.7157	8.0871	8.8671

Kobalt, Chlor und Stickstoff. A. *Kobaltochlorid-Hydrazin.* $CoCl_2,2N_2H_4$. — Zu S. 260, Z. 16 v. u. — 4. In Cl sublimiertes oder bei 150° getrocknetes $CoCl_2$ wird in absol. Lsg. bei Ausschluß von Feuchtigkeit mit reinem wasserfreien N_2H_4 gefällt. Das sich ausscheidende Prod. ist zunächst farblos, färbt sich aber beim Auswaschen mit A. und Ae. und beim Trocknen im Vakuumexsikkator schwach rosa. CURTIUS u. GUTTMANN (*Privatmitteilung; Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 269; *C.-B.* **1909**, I a, 346). — 5. Durch Fällen einer alkohol. Lsg. von $CoCl_2$ mit N_2H_4,H_2O werden ähnliche, jedoch unreinere Prodd. erhalten. H. FRANZEN u. O. v. MAYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 268; *C.-B.* **1909**, I a, 346).

Zu S. 260, Z. 13 v. u.

FRANZEN u. v. MAYER.	
Nach (4)	Nach (5)
31.55	30.75
27.29	
36.40	

Erhitzungsrückstand: Gef. 66.70% $CoCl_2$; ber. 66.97. FRANZEN u. v. MAYER.

Kobalt und Brom. A. *Kobaltobromid.* $CoBr_2$. — Zu S. 262, Z. 15 v. u. — 4. wie die entspr. Nickelverbindung (s. S. 1404). F. BOURION (*Compt. rend.* **145**, 243; *C.-B.* **1907**, II a, 1053).

B. *Kobaltobromid-Hydrazin.* $CoBr_2,2N_2H_4$. — Zu S. 264, Z. 1 v. o. — Bei schnellem Abkühlen der h. Lsg. grobe braunrote Kristalle. — Gef. 21.23% Co; ber. 20.84. H. FRANZEN u. O. v. MAYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 270; *C.-B.* **1909**, I a, 346).

Kobalt und Phosphor. F. *Kobaltopyrophosphat.* $Co_2P_2O_7$. — Zu S. 271, Z. 24 v. o. — Magnetische Empfänglichkeit der Lsgg.: P. PASCAL (*Compt. rend.* **147**, 242; *C.-B.* **1908**, II, 842).

Auf S. 272 ist hinter Verb. O. einzufügen:

O¹. *Kobaltamidophosphate.* a) *Normales.* — Aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung. — Blaßroter amorpher Niederschlag. H. N. STOKES (*Am. Chem. J.* **15**, (1893) 209).

b) *Saures.* — Aus dem Kaliumsalz durch doppelte Umsetzung nach Zufügen eines Tropfens HNO_3. — Blaßrote Körner. Wl. in W., l. in Ammoniak. H. N. STOKES.

Kobalt und Bor. A. *Kobaltboride.* — Zu S. 272, Z. 3 v. u. — Hier einfügen:

a) *Allgemeines.* — Erhitzt man Co mit Bor in einer Porzellanröhre in H auf 1100° bis 1200°, so erhält man neben CoB noch Co_2B und CoB_2. Letzteres repräsentiert die obere Grenze der direkten Verbindungsfähigkeit der beiden Elemente. BINET DU JASSONNEIX (*Compt. rend.* **145**, 240; *C.-B.* **1907**, IIa, 1052).

b) Co_2B. — Die 5 % Bor enthaltende Schmelze liefert bei der Behandlung mit h. HCl kleine, glänzende, stahlgraue Nadeln von dieser Zus. — $D.^{20}$ 7.9. — Wird durch HNO_3 lebhaft angegriffen und oxydiert sich langsam an feuchter Luft. — Gef. 8.5 % Bor. BINET DU JASSONNEIX.

Zu S. 273, Z. 14 v. o. — d) CoB_2. — Die mehr als 20 % Bor enthaltenden Schmelzen besitzen einen niedrigeren F. als die entsprechenden Bor-Eisenschmelzen; sie lassen sich im elektrischen Ofen mit schwächeren Strömen herstellen und lösen nur wenig Borcarbid auf. Schmelzen mit mehr als 27.0 % Bor (ber. für CoB_2: 27.1 %) lassen sich so nicht darstellen. BINET DU JASSONNEIX.

Kobalt und Kohlenstoff. A. *Kohlenstoffkobalt.* — Zu S. 274, Z. 14 v. o. — Wenig über dem Schmp. des Co entstehen wie bei Fe Legierungen bis zu etwa 3 % C; bei elektrischer Schmelzung bis zu 8.45 %. HEMPEL (*Z. angew. Chem.* **17**, 298; *C.-B.* **1904**, I, 1173).

Auf S. 274, Z. 18 v. o. ist einzufügen:

A[1]. $Co(CO)_4$. *Kobaltkarbonyl.* — Erhitzt man fein verteiltes Kobalt in CO unter 100 Atm. Druck auf 150° bis 200°, so setzen sich in einer gekühlten Vorlage große orange gefärbte Kristalle dieser Verb. ab. — $D.^{18}$ etwa 1.827. — Schmilzt bei 42° bis 46° unter Zers. Beginnt sich schon bei 25° zu zersetzen; bei 130° bis 135° hinterbleibt metallisches Co. — Unl. in W.; l. in CS_2, Ae., A., $Ni(CO)_4$. — Wird durch Br nach: $Co(CO)_4 + Br_2 = CoBr_2 + 4CO$ zerlegt. — Ist gegen nicht oxydierende Säuren relativ beständig. L. MOND, H. HIRTZ u. M. DALTON COWAP (*Chem. N.* 98, 165; *C.-B.* **1908**, II, 1491).

MOND, HIRTZ u. COWAP. Gefunden.		
Co	CO	Co : CO
0.0744 g	0.1597 g	1 : 3.96
0.0582 g	0.1115 g	1 : 4.03

B. *Kobaltokarbonate.* b) *Normales.* $CoCO_3$. α) *Wasserfreies.* — Zu S. 275, Z. 14. v. u. — Wird durch wss. NH_4Cl unter Entw. von NH_3 und CO_2 in $NiCl_2$ verwandelt. L. SANTI (*Boll. Chim. Farm.* **43**, 673; *C.-B.* **1904**, II, 1625).

F. *Kobaltoacetat.* $Co(C_2H_3O_2)_2,4H_2O$. — Zu S. 277, an Abschnitt F anzufügen. — Dissoziation und molekulare Leitfähigkeit (a. a. O. auch Zahlen für 10° und 35°) nach H. C. JONES u. C. A. JACOBSON (*Am. Chem. J.* **40**, (1908) 393):

V	Dissoziation in %. 0°	25°	Mol. Leitfähigkeit. 0°	25°	Temperaturkoeffizienten. 0° bis 10°	10° bis 25°	25° bis 35°
2	26.8	26.0	22.20	42.55	0.75	0.85	0.87
8	50.0	47.9	41.31	78.37	1.39	1.54	1.56
16	60.5	58.5	50.07	95.68	1.71	1.90	1.92
32	68.8	67.1	56.92	109.8	1.97	2.21	2.23
128	86.1	83.6	71.25	136.8	2.44	2.74	2.95
512	94.7	93.8	78.29	153.6	2.77	3.15	3.45
1024	95.4	94.9	78.88	155.3	2.82	3.21	3.45
2048	100.0	100.0	82.71	163.7	3.05	3.37	3.56

N. *Kobaltoxalate.* a) *Kobaltooxalat.* β) *Normales.* $CoC_2O_4,2H_2O$. — Zu S. 279, Z. 20 v. u. — Bei der Einw. von h. W. auf $CoC_2O_4,(N_2H_4)_2$. Gef. 33.14 % Co (ber. 32.24). H. FRANZEN u. O. v. MAYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 272; *C.-B.* **1909**, Ia, 346)

O. *Kobaltooxalat-Hydrazin.* $CoC_2O_4,2N_2H_4$. — Zu S. 280, Z. 17 v. u. — Läßt sich auch durch Erhitzen von Hexamminkobaltioxalat mit N_2H_4,H_2O darstellen. — Liefert beim Erhitzen metallisches Co. — Unl. in k. W., von dem es auch nicht zersetzt wird. Wird durch h. W. zerlegt, ohne daß eine Farbenveränderung eintritt. Das W. nimmt alkal. Rk. an, enthält N_2H_4 und das rückständige Pulver ist $CoC_2O_4,2H_2O$. H. FRANZEN u. O. v. MAYER (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 271; *C.-B.* **1909**, Ia, 346).

Zu S. 280, Z. 16. v. u.

	Berechnet.	FRANZEN u. v. MAYER. Gefunden.
Co	27.93	27.94
N	26.59	26.49

W. *Kobaltcyanide.* a) *Kobaltocyanid.* $Co(CN)_2,3H_2O$. — Zu S. 283, Z. 10 v. o. — Ist nach dem Trocknen bei 280° sehr hygroskopisch. W. PETERS (*Ber.* **41**, 1379; *C.-B.* **1908**, II, 1231).

Zu S. 283, Z. 16 v. o. — Addiert im trockenen Zustande im Eudiometer 2 Mol. NH_3, die es in der Luftleere wieder vollständig abgibt. W. PETERS.

Auf S. 283, Z. 11 v. u. ist einzufügen:

W[1]. *Kobaltocyanid-Ammoniak.* $Co(CN)_2,2NH_3$. — Bei 280° getrocknetes $Co(CN)_2$ addiert im Eudiometer 2 Mol. NH_3 (gef. 1.919 bzw. 1.890 Mol.) und färbt sich dabei graugrün. — Das addierte NH_3 wird in der Luftleere vollständig wieder abgegeben. W. PETERS.

Z, h) *Kobaltorhodanid.* $Co(SCN)_2,4H_2O$. — Zu S. 285, Z. 3 v. u. — Enthält $^1/_2$ Mol. Kristallwasser, das es bei 100° abgibt. W. PETERS.

Zu S. 285, letzte Zeile. — Addiert im Eudiometer 6 Mol. NH_3, gibt in der Luftleere 4 Mol. ab und addiert diese im Eudiometer wieder. W. PETERS.

Z, i) *Kobaltrhodanid-Ammoniak.* a) *Kobaltorhodanid-Ammoniak.* — Zu S. 286, Z. 15 v. o. — Hier einschieben:

Z, i⁰) $Co(SCN)_2,2NH_3$. — $Co(SCN)_2,6NH_3$ verliert in der Luftleere 4 Mol. NH_3 und färbt sich dabei dunkelblau. — Addiert im Eudiometer wieder 4 Mol. NH_3. (Gef. 2.129 Mol. NH_3.) W. PETERS.

Zu S. 286, Z. 30 v. o. — Hier einfügen:

Z, i[1]) $Co(SCN)_2,6NH_3$. — 1. Bei 100° getrocknetes $Co(SCN)_2$ addiert im Eudiometer 6 Mol. NH_3 (gef. 6.063 bzw. 5.970 Mol.), und färbt sich dabei hellrotviolett. — 2. $Co(SCN)_2,2NH_3$ nimmt im Eudiometer 4 Mol. NH_3 (gef. 4.042 Mol.) auf. — Gibt in der Luftleere 4 Mol. NH_3 ab. W. PETERS.

Z, k) *Ammoniumkobaltorhodanid.* b) $(NH_4)_2Co(CNS)_4$. β) *Mit* 4 *Mol.* H_2O. — Zu S. 287, Z. 4 v. o. — Bei längerem Kochen lösen sich größere Mengen von $Co(OH)_2$ in einer Lsg. von NH_4SCN zu einer roten Fl., die beim Konzentrieren blau wird und beim Stehen über konz. H_2SO_4 lange blaue

Nadeln dieser Verb. abscheidet. H. GROSSMANN (*Z. anorg. Chem.* **58**, 269; *C.-B.* **1908**, II, 775).

Zu S. 287, Z. 16 v. o. —

	Berechnet.	GROSSMANN. Gefunden.
NH_4	9.02	9.28
Co	14.79	14.85
S	32.08	31.57

Z, 1) *Verbindungen von Kobaltosalzen mit organischen Stoffen.* — Die Verbindungen der Kobaltisalze siehe unter Kobaltiake.

I. *Von Kobaltonitrat.* — Auf S. 288 ist vor I, c) einzufügen:

b[1]) *Mit Chinolin.* — Konnte weder in wss., noch in alkoh. Lsg., noch in trockenem Zustande erhalten werden. E. BORSBACH (*Ber.* **23**, (1890) 434).

Zu S. 288, bei Verb. II, b). — Bei der Quellenangabe muß es statt „*J. prakt. Chem.* **47**" heißen „*J. prakt. Chem.* [2] **47**".

II. Von *Kobaltosulfat.* — Zu S. 288, hinter Verb. II, c). — Hier einzufügen:

c[1]) *Mit Anilin.* $CoSO_4,4C_6H_5.NH_2$. — Darst. wie bei $NiSO_4,6C_6H_5.NH_2$ (S. 1409). Man wäscht mit Ae. und trocknet. — Rosenrotes aus sehr kleinen Kristallen bestehendes Pulver. Verliert beim Erwärmen SO_3 und Anilin. Wl. ohne Zers. in W; unl. in Alkohol. TOMBECK (*Compt. rend.* **126**, (1898) 968; *Ann. Chim. Phys.* [7] **21**, (1900) 391).

		TOMBECK.
Co	11.19	11.13
SO_4	18.21	18.20
C	54.64	54.68
H	5.34	5.36
N	10.62	10.59
$CoSO_4,4C_6H_5.NH_2$	100.00	99.96

Auf S. 288 ist hinter II, c) einzuschieben:

c[1]) *Mit Chinolin.* — Konnte weder in wss., noch in alkoh. Lsg., noch in trockenem Zustande erhalten werden. E. BORSBACH.

III. *Von Kobaltochlorid.* — Zu S. 292, Z. 7. v. o. — Bei der Quellenangabe ist **49** zu ersetzen durch **46**.

g) *Mit Chinolin.* β) $CoCl_2,2C_9H_7N$. — Zu S. 291, Z. 5 von Abschnitt g, β). — Fügt man zu alkoh. $CoCl_2$ Chinolin, so erhält man einen blauen Nd., der nach Auswaschen und Trocknen ein feines leichtes amorphes Pulver bildet. Kristallisiert bei freiwilligem Verdunsten aus der verd. Lsg. BORSBACH.

Zu S. 291, Z. 6 von Abschnitt g, β). — Gut ausgebildete trikline Kristalle. Riecht nach Chinolin. Beim Erhitzen Zerfall, indem Chinolin entweicht. L. in W. und Säuren unter Zers., wl. in A. und Aether. E. BORSBACH (*Ber.* **23**, (1890) 434).

Auf S. 291 ist hinter die letzte Zeile von Abschnitt g, β) einzufügen:

		BORSBACH. I.	BORSBACH. II.
Co	15.16	15.43	15.63
Cl	18.28	18.52	18.46
C_9H_7N	66.56		
$CoCl_2,2C_9H_7N$	100.00		

I. Kristalle, II. amorphes Pulver. BORSBACH.

Auf S. 292, Z. 26 v. o. ist einzuschieben:

i) *Mit Aethylcarbylamin.* $CoCl_2,2C_2H_5.NC$. — Fügt man zu einer Lsg. von $CoCl_2$ in CH_3OH reines Aethylcarbylamin (1 : 1.5 bis 4 Mol.), so tritt eine tiefgrüne Färbung auf. Ist die Konzentration nicht zu gering (anderenfalls wird in der Luftleere der Ueberschuß des Lösungsmittels fortgenommen), so kristallisieren nach einigen Stunden glänzend grüne Kristalle vom Barythabitus aus. — Rhombische Prismen (Einzelheiten im Original). Prismenwinkel = 72°. Auslöschung parallel den Prismendiagonalen. Ebene der 2 optischen Achsen parallel der langen Prismendiagonale. Schwingungen parallel der langen Prismendiagonale hellblau, parallel der kurzen grünlichblau. Kann in der Luftleere über P_2O_5 ohne Zers. getrocknet werden. Sll. in W. zu einer blau gefärbten Fl., die beim Erhitzen allmählich grün, dann gelb wird und schließlich unter Entw. des Amins $CoCl_2$ hinterläßt. Dieser Zerfall wird durch HCl sehr beschleunigt. — KOH fällt $Co(OH)_2$, während eine blaue, stark nach Isonitril riechende Lsg. entsteht. — K. A. Hofmann u. Günther Bugge (*Ber.* **40**, 3761; *C.-B.* **1907**, IIb, 1596).

		Hofmann u. Bugge.
	Berechnet.	Gefunden.
Co	24.58	24.58
Cl	29.54	29.71
C	30.00	30.21
H	4.17	4.30
N	11.67	12.17

A. Gutbier.

Kobaltiake.

Literaturübersicht. — Zu S. 297 bis 299 oben ist nachzutragen:

GMELIN. *Handb. der organ. Chem.* **1848**, I, 860.
HOFMANN (K. A.) u. BUCHNER. *Ber.* **41**, (1908) 3086.
JACOBSEN. *Danske Vidensk. Selsk. Forh.* **1899**, 555.
PFEIFFER u. GASSMANN. *Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 301.
PFEIFFER u. PIETSCH. *Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 306.
PFEIFFER u. TAPUACH. *Z. anorg. Chem.* **49**, (1906) 438.
PFEIFFER u. TILGNER. *Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 440.
SAND u. BÖKMAN. *Ber.* **40**, (1907) 4497.
SÖRENSEN. *Studier over Kobaltidoxalater, Kopenhagen* **1899**.
TSCHUGAEFF. *Ber.* **40**, (1907) 3501; **41**, (1908) 2231.
TSCHUGAEFF u. SSOKOLOFF. *Ber.* **42**, (1909) 55.
WERNER. *Ber.* **40**, (1907) 272, 468, 765, 4098, 4113, 4117, 4122, 4128, 4133, 4434, 4441, 4605, 4817; **41**, (1908) 3007, 3879, 3912.
WERNER. Gemeinschaftlich mit BERL, JANTSCH u. ZINGGELER. *Ber.* **40**, (1907) 2103.
WERNER. Gemeinschaftlich mit BINDSCHEDLER u. GRÜN. *Ber.* **40**, (1907) 4834.
WERNER. Gemeinschaftlich mit BRÄUNLICH, KREUTZER u. ROGOWINA. *Ann.* **351**, (1907) 65.
WERNER. Z. T. gemeinschaftlich mit JANTSCH. *Ber.* **40**, (1907) 262.
WERNER. Gemeinschaftlich mit JANTSCH. *Ber.* **40**, (1907) 4426.
WERNER u. DAWE. *Ber.* **40**, (1907) 789.
WERNER u. FRÖHLICH. *Ber.* **40**, (1907) 2225.

Allgemeines. — Zu S. 302, vor Abschnitt II. einzufügen: Von JACOBSEN werden eine ganze Reihe neuer Hexamminkobaltisalze (Luteosalze) beschrieben und außerdem exakte Angaben über den quantitativen Verlauf der Oxydation ammoniakalischer Kobaltosalz-Lsgg. durch die verschiedensten Oxydationsmittel gemacht. — SÖRENSEN gibt eine genaue Unters. der Kobaltioxalatdoppelsalze, beschreibt eingehend die Einw. von NH_3 auf dieselben bei wechselnden Mengenverhältnissen und Temperaturen, und macht uns außerdem mit zahlreichen neuen Oxalokobaltiaken einfacher und komplexer Zus. bekannt. Von neuen Salzreihen hat SÖRENSEN die Dioxalotriamminkobaltiate $[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]Me$ und die Dioxalodiamminkobaltiate $[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2]Me$ aufgefunden, in denen NH_3 Bestandteil eines komplexen negativen Radikals ist, ferner noch die Oxaloaquotriamminkobaltisalze $[Co(NH_3)_3(OH_2)(C_2O_4)]X$. — HOFMANN hat durch Einw. von p-Toluidin auf das Natriumhexanitrokobaltiat $[Co(NO_2)_6]Na_3$ die Verbb. $[Co(CH_3.C_6H_4.NH_2)_2(NO_2)_4]H.C_6H_4<^{CH_3}_{NH_2}$ und $[Co(OH_2)(C_{14}H_{15}N_3)_2(NO_2)]$ ($C_{14}H_{15}N_3$ = Diazoaminotoluol) erhalten; außerdem beschreibt er die Körper $[Co_2(N_2H_4)_3(NO_2)_4(OH)_2]$ und $[Co(NO_2)_4(NO.NH.NH.NO)]Na$. — Von PFEIFFER sind die gemischten Luteosalze $[Co\,en_2pn]X_3$ und das Antimonpentachloriddoppelsalz $[Co\,en_2Cl_2][SbCl_6]$ dargestellt worden; bei den Luteosalzen wurden zwei neue Fälle von Koordinationsisomerie konstatiert. — SAND hat jodhaltige Kobaltiake beschrieben, die er für hoch komplex ansieht. WERNER konnte aber zeigen, daß sie Gemenge darstellen, aus denen sich die schon längst gesuchten Jodopentamminsalze $[Co(NH_3)_5J]X_2$ isolieren ließen. Bemerkenswerterweise sind die Jodopentamminsalze intensiv grün gefärbt. — TSCHUGAEFF bereicherte die wichtige Klasse der Kobaltiake ohne ionogene Reste um zahlreiche neue Repräsentanten, die sich vom Dimethylglyoxim und vom Methyläthylglyoxim ableiten; außerdem hat er die interessanten Kobaltiate $[Co(NO_2)_2D_2H_2]Me$ (DH_2 = Dimethylglyoxim) und Luteosalze mit optisch aktivem

Propylendiamin dargestellt. — Die Arbeiten von WERNER befassen sich im wesentlichen mit den Isomerieerscheinungen bei Kobaltiaken, mit den Hydroxosalzen und mit den mehrkernigen Verbindungen.

Isomerieerscheinungen bei Kobaltiaken. — Die einzigen gut untersuchten Vertreter der Klasse der „salzisomeren" Kobaltiake waren bisher die Dirhodanato- und Diisorhodanatosalze $\left[en_2Co<^{SCN}_{SCN}\right]X$ und $\left[en_2Co<^{NCS}_{NCS}\right]X$. Ferner hatte es JÖRGENSEN als höchst wahrscheinlich hingestellt, daß die Xantho- und Isoxanthosalze im Sinne folgender Formeln isomer zueinander seien: $[(H_3N)_5Co-NO_2]X$ und $[(H_3N)_5Co-ONO]X$. Eine Vermehrung des experimentellen Materials war also sehr erwünscht.

Den isomeren Dirhodanato- und Diisorhodanatodiäthylendiaminsalzen schließt sich nunmehr das folgende isomere Salzpaar an:

$$\left[(H_3N)_4Co<^{NO_2}_{SCN}\right]X \quad \text{isomer mit} \quad \left[(H_3N)_4Co<^{NO_2}_{NCS}\right]X$$

RHODANATONITROTETRAMMINSALZE. ISORHODANATONITROTETRAMMINSALZE.

Entsprechend diesen Konstitutionsformeln geben die ersteren Verbb. beim Abbau mit Cl die Aquonitrotetramminsalze $\left[(H_3N)_4Co<^{NO_2}_{OH_2}\right]X_2$ und die letzteren die Nitropentamminsalze $\left[(H_3N)_4Co<^{NO_2}_{NH_3}\right]X_2$. — Daß die in der organischen Chemie so gut bekannte Isomerie zwischen Nitrokörpern RNO_2 und Salpetrigsäureestern R.ONO auch bei Metallverbb. auftreten kann, unterliegt jetzt keinem Zweifel mehr. WERNER konnte die Cis- und Transdinitritosalze:

$$\left[{}^{en}_{en}Co^{ONO}_{ONO}\right]X \quad \text{und} \quad \left[{}^{en}_{ONO}Co^{ONO}_{en}\right]X$$

darstellen, die isomer sind zu den schon länger bekannten Cis- und Transdinitrosalzen (Flavo- und Croceosalzen):

$$\left[{}^{en}_{en}Co^{NO_2}_{NO_2}\right]X \quad \text{und} \quad \left[{}^{en}_{O_2N}Co^{NO_2}_{en}\right]X.$$

Beim Aufbewahren lagern sich die Dinitritosalze leicht in die sterisch entsprechenden Dinitrosalze um. Gegenüber k. HCl zeigen die beiden isomeren Salzreihen folgenden charakteristischen Unterschied: Die Dinitritosalze gehen unter B. von HNO_2 leicht in Diaquosalze über, während die Dinitrosalze unter diesen Umständen stabil sind. — Ein weiteres Isomerenpaar dieser Art, das ebenfalls gut untersucht ist, ist das folgende:

$$\left[{}^{Py_2}_{(H_3N)_2}Co<^{NO_2}_{NO_2}\right]X \quad \text{isomer mit} \quad \left[{}^{Py_2}_{(H_3N)_2}Co<^{ONO}_{ONO}\right]X.$$

Hydratisomer zueinander sind die Nitro a q u o tetramminhalogenide $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)]X_2$ und die Esohydrate der Nitro h a l o g e n o tetramminhalogenide $[Co(NH_3)_4X(NO_2)]X.H_2O$. Die letzteren Verbb. waren schon früher von JÖRGENSEN dargestellt, aber irrtümlicherweise für die Aquonitrosalze gehalten worden. — Den schon längst von JÖRGENSEN untersuchten isomeren violetten und grünen Dichlorosalzen $[Co\,en_2Cl_2]X$, denen WERNER die sterischen Formeln: $\left[{}^{en}_{en}Co^{Cl}_{Cl}\right]X$ und $\left[{}^{en}_{Cl}Co^{Cl}_{en}\right]X$ zuerteilt hat, schließen sich nunmehr analoge pro-

VIOLETTE SALZE (Cisform) GRÜNE SALZE (Transform)

pylendiaminhaltige Verbb. und, was besonders wichtig ist, auch isomere violette und grüne Dichlorotetramminsalze $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$ an, so daß also die Isomerie der Violeo- und Praseosalze nicht mit der speziellen Natur der organischen Aethylendiaminmoleküle zusammenhängen kann. WERNER ist es ferner gelungen, auch die Diaquo- und die Diammindiäthylendiaminsalze $[Co\,en_2(OH_2)_2]X_3$ und $[Co\,en_2(NH_3)_2]X_3$, und die Hydroxoaquosalze $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$, entsprechend den Forderungen seiner Theorie, in gut charakterisierten, isomeren Formen (Cisform und Transform) darzustellen.

Hydroxosalze. — Es war schon lange bekannt, daß gewisse Aquokobaltsalze bei der Einw. von KOH oder Aminen in gut charakterisierte basische Salze übergehen. Dieselben wurden allgemein als Aquosalze aufgefaßt, in denen ein Teil der jonogenen negativen Reste durch jonogene Hydroxylgruppen ersetzt ist. Nachdem nun aber PFEIFFER in der Chromreihe Verbb. mit direkt an das Metallatom gebundenen Hydroxylgruppen, die sog. Hydroxoverbb. aufgefunden und inbezug auf ihr Verhalten gegen Säuren scharf charakterisiert hatte (sie zeigen additive Salzbildung), konnte WERNER zeigen, daß die bekannten basischen Aquokobaltsalze ebenfalls zur Klasse der Hydroxoverbb. gehören. — Als

dann WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4133); s. a. PFEIFFER (*Ber.* 40, (1907) 4038) eine größere Zahl von Hydroxokobaltsalzreihen darstellte und eingehend auf ihre Eigenschaften hin untersuchte — es handelt sich um die folgenden:

$$[Co(NH_3)_5(OH)]X_2 \qquad [Co\,en_2(OH_2)(OH)]X_2 \text{ (Cis- u. Transform)}$$
$$[Co(NH_3)_4(OH_2)(OH)]X_2 \qquad [CoPy_2(NH_3)_2(OH_2)(OH)]X_2$$
$$[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]X \text{ —}$$

ergaben sich Resultate, die schließlich zu einer wesentlich neuen Auffassung der Hydrolyse und der Natur der Basen führten. — Von Einzelheiten sei erwähnt, daß sich die Hydroxopentamminsalze mit Essigsäureanhydrid acetylieren lassen:

$$[Co(NH_3)_5(OH)]X_2 + (CH_3CO)_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5(O.COCH_3)]X_2 + CH_3COOH,$$

und daß sie beim Behandeln mit Kohlendioxyd in die Bikarbonatosalze $[Co(NH_3)_5(O.CO_2H)]X_2$ übergehen. Aus den Hydroxonitrotetramminsalzen $[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]X$ kann man durch Einw. von NH_4-Salzen eigenartige anormale Oxoniumsalze, z. B.:

$$\{[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]Cl\}_2HCl \text{ und } \{[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]J\}_3HJ$$

darstellen, die dann durch Behandeln mit Mineralsäuren in die normalen Aquosalze $[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH_2)]X_2$ übergehen.

Mehrkernige Kobaltiake. — Die Unters. der Hydroxoverbb. hat sich weiterhin als sehr fruchtbar zur Aufklärung der Konstitution der mehrkernigen Kobaltiake erwiesen. Es hat sich gezeigt, daß die Hydroxoverbb., analog der Addition von Säuremolekülen unter B. von Aquosalzen: $MeOH + HX \rightarrow MeOH \ldots HX = MeOH_2)X$, auch Metallatome binden können ($MeOH \ldots Me$), und daß speziell die ringförmige Gruppierung $Me\left<\begin{matrix}\overset{H}{O}\\ \underset{H}{O}\end{matrix}\right>Me$ am Aufbau vieler komplexer Kobaltiake beteiligt ist. Die zwischen zwei Metallatomen eingelagerte Hydroxylgruppe bezeichnet WERNER als „Ol-Gruppe". — Zu den „*Olsalzen*" gehören zunächst die schon im Hauptabschnitt besprochenen JÖRGENSEN'schen „Anhydrobasischen Tetrammin-diaquodiamminsalze", mit der Konstitutionsformel: $\left[Co\left(\begin{matrix}\overset{H}{O}\\ \underset{H}{O}\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right)_3\right]X_6$.

Ihnen schließen sich die neuaufgefundenen äthylendiaminhaltigen Körper: $\left[Co\left(\begin{matrix}\overset{H}{O}\\ \underset{H}{O}\end{matrix}>Co\,en_2\right)_3\right]X_6$, ferner die Kobaltodikobaltisalze $\left[(H_2O)_2\overset{II}{Co}\left(\begin{matrix}\overset{H}{O}\\ \underset{H}{O}\end{matrix}>\overset{III}{Co}\,en_2\right)_2\right]X_4$ an.

Isomer mit den JÖRGENSEN'schen sog. anhydrobasischen Salzen sind die Trioldikobaltisalze: $\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}OH\\ OH\\ OH\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]X_3$, die ihrerseits wiederum in direkter experimenteller Beziehung zu den relativ einfach zusammengesetzten Dioldikobaltisalzen: $\left[(H_3N)_4Co\left<\begin{matrix}\overset{H}{O}\\ \underset{H}{O}\end{matrix}\right>Co(NH_3)_4\right]X_4$ stehen. Denken wir uns in den letzteren Salzen eine Ol-Gruppe OH durch die koordinativ und inbezug auf Valenz gleichwertige NH_2-Gruppe ersetzt, so haben wir die μ-Amino-ol-dikobaltisalze $\left[(H_3N)_4Co\left<\begin{matrix}\overset{H}{O}\\ \underset{H_2}{N}\end{matrix}\right>Co(NH_3)_4\right]X_4$. Die Verbb. dieser Reihe sind von WERNER früher als Imidooktamminsalze bezeichnet und diesem Namen entsprechend auch formuliert worden; sie haben sich unter Sprengung der Ol-Brücke in die Dekammin-μ-aminosalze $\left[(H_3N)_5Co{-}\underset{H_2}{N}\ldots Co(NH_3)_5\right]X_5$ überführen lassen. — Von allgemeinem Interesse ist die Tatsache, daß auch bei den zum Teil sehr komplexen mehrkernigen Kobaltiaken das Kobaltatom durchweg koordinativ sechswertig auftritt.

III. *Systematik.* — Zu Schluß von S. 303. — Im ganzen kennen wir also jetzt 152 Kobaltiakreihen, 13 der Gruppe CoA_6, 32 der Gruppe CoA_5, 53 der Gruppe CoA_4, 23 der Gruppe CoA_3, 8 der Gruppe CoA_2 und 23 Reihen komplexer Zus.

Auf S. 305 ist einzufügen:

Tabellarische Zusammenstellung der Kobaltiakreihen des Nachtrags.

en: Abkürzung für Aethylendiamin; pn: für Propylendiamin; Py: für Pyridin; DH_2: für

$$\begin{array}{l} CH_3 - C = NOH \\ \quad\quad | \\ CH_3 - C = NOH \end{array} \; ; \; MeaeH_2 : \text{für} \; \begin{array}{l} CH_3 - C = NOH \\ \quad\quad | \\ C_2H_5 - C = NOH \end{array} .$$

A. Einkernige Kobaltiammine.

I. Verbindungen der CoA_6-Gruppe.

a) $[Co(NH_3)_6]X_3$
c) $[Co\,en_2(NH_3)_2]X_3$ (Cis- und Transreihe)
d) $[Co\,en_3]X_3$
e) $[Co\,pn_3]X_3$
e[1]) $[Co\,pn_2(NH_3)_2]X_3$
e[2]) $[Co\,en_2\,pn]X_3$
f) $[Co(NH_3)_5(OH_2)]X_3$
g) $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3$
g[1]) $[Co\,en_2(OH_2)_2]X_3$ (Cis- und Transreihe)
g[2]) $[CoPy_2(NH_3)_2(OH_2)_2]X_3$

II. Verbindungen der CoA_5-Gruppe.

Verbindungen des Typus $[CoA_5\overset{I}{X}]X_2$.

a[1]) $[Co(NH_3)_5(OH)]X_2$
a[2]) $[Co(NH_3)_4(OH_2)(OH)]X_2$
a[3]) $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$ (Cis- u. Transreihe)
a[4]) $[CoPy_2(NH_3)_2(OH_2)(OH)]X_2$
c) $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)]X_2$
n[1]) $[Co(NH_3)_5J]X_2$
n[2]) $[Co(NH_3)_5(O.CO_2H)]X_2$
n[3]) $[Co(NH_3)_5(O.COCH_3)]X_2$
n[4]) $[Co(NH_3)_5(O.COC_2H_5)]X_2$
p) $[Co(NH_3)_5(NCS)]X_2$
p[1]) $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NCS)]X_2$

Verbindungen des Typus $[CoA_5\overset{II}{Y}]X$.

u) $[Co(NH_3)_5(CO_3)]X$
v) $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]X$

III. Verbindungen der CoA_4-Gruppe.

Verbindungen des Typus $[CoA_4\overset{I\,I}{XX}]X$.

a[1]) $[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]X$
b[1]) $[Co\,en_2(O.NO)_2]X$ (Cis- und Transreihe)
b[2]) $[CoPy_2(NH_3)_2(NO_2)_2]X$
b[3]) $[CoPy_2(NH_3)_2(O.NO)_2]X$
c[1]) $[Co\,en_2(NO_3)_2]X$
d) $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$ (Cis- und Transreihe)
e) $[Co\,en_2Cl_2]X$ (Transreihe)
e[1]) $[Co\,pn_2Cl_2]X$ (Cis- und Transreihe)
e[2]) $[CoPy_2(NH_3)_2Cl_2]X$
k) $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]X$
l[1]) $[CoPy_2(NH_3)_2Cl(NO_2)]X$
p) $[Co(NH_3)_4Br(NO_2)]X$
r[1]) $[Co(NH_3)_4(NO_2)(O.CO_2H)]X$
u[1]) $[Co\,pn_2(NCS)_2]X$
v[1]) $[Co(NH_3)_4(NCS)(NO_2)]X$
x) $[Co\,en_2(SCN)Cl]X$

Verbindungen des Typus $[CoA_4\overset{II}{Y}]X$.

aa) $[Co(NH_3)_4(CO_3)]X$
ab) $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]X$
ac[1]) $[Co(NH_3)_3(OH_2)(C_2O_4)]X$
ad) $[Co(NH_3)_2D_2H_2]X$

IV. Verbindungen der CoA_3-Gruppe.

Verbindungen ohne jonogene Reste.

p) $[Co(NH_3)(D_2H_2)Br]$
q) $[Co(NH_3)(D_2H_2)J]$
r) $[CoPy(D_2H_2)(N_3)]$
s) $[CoPy(D_2H_2)Cl]$
t) $[Co(OH_2)(D_2H_2)(NO_2)]$
u) $[Co(NH_3)(Meae_2H_2)(NO_2)]$
v) $[Co(OH_2)(C_{14}H_{15}N_3)_2(NO_2)]$
w) $[Co_2(N_2H_4)_3(OH)_2(NO_2)_4]$

Verbindungen des Typus $[CoA_3\overset{II\,II}{YY}]Me$.

x) $[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]Me$

V. Verbindungen der CoA_2-Gruppe.

a[1]) $[Co(CH_3.C_6H_4.NH_2)_2(NO_2)_4]Me$
a[2]) $[Co(NO.NH.NH.NO)(NO_2)_4]Me$
b[1]) $[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2]Me$
c[1]) $[Co(D_2H_2)(NO_2)_2]Me$

B. Mehrkernige Kobaltiammine.

a) $[Co_4(OH)_6(NH_3)_{12}]X_6$ (Im Hauptartikel unter der Formel: $Co_2O_4H_5(NH_3)_6X_3$)
a[1]) $[Co_4(OH)_6 en_6]X_6$
a[2]) $[Co_2(OH)(NH_3)_8]X_3$
a[3]) $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6(NO_3)_2]X_2$
a[4]) $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6(OH_2)(NO_3)]X_3$
a[5]) $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6(OH_2)_2]X_4$
a[6]) $[Co_2(OH)_2(NH_3)_8]X_4$

a[7]) $[\overset{III}{Co_2}\overset{II}{Co}(OH)_4 en_4(OH_2)_2]X_4$
b) $[Co_2(O_2)(NH_3)_{10}]X_4$
c) $[Co_2(O_2)(NH_3)_{10}]X_5$
d) $[Co_2(OH)(NH_2)(NH_3)_8]X_4$ (im Hauptartikel unter der Formel $Co_2(NH)(NH_3)_8X_4$)
d[1]) $[Co_2(NH_2)(NH_3)_8(OH_2)(NO_3)]X_4$
d[2]) $[Co_2(NH_2)(NH_3)_{10}]X_5$

C. Kobaltiammine unbekannter Konstitution.

A. EINKERNIGE KOBALTIAMMINE.

I. Verbindungen der CoA_6-Gruppe.

a) Hexamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_6]X_3$.

Uebersicht. — Auf S. 306 u. 307 entsprechend einzureihen. — 1. $[Co(NH_3)_6](OH)_3$, S. 1456. — 1α. $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$, S. 1456. — 4. $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$, S. 1456. — 8 $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$, $5H_2O$, S. 1456. — 28. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, S. 1456. — 34. $[Co(NH_3)_6]Cl\,SO_4),3H_2O$, S. 1457. — 37α. $[Co(NH_3)_6](ClO_3)_3,H_2O$, S. 1457. — 37β. $[Co(NH_3)_6](ClO_3)(SO_4)$, S. 1457. — 38. $[Co(NH_3)_6]$-$(ClO_4)_3$, S. 1457. — 38α. $[Co(NH_3)_6](ClO_4)(SO_4)$, S. 1457. — 49α. $[Co(NH_3)_6]_2(CO_3)_3,7H_2O$, S. 1457. — 49γ. $[Co(NH_3)_6](CO_3)Cl$, S. 1457. — 50. $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3,4H_2O$, S. 1457. — 50α. $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3,5H_2C_2O_4.4H_2O$, S. 1458. — 51β $[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3].3H_2O$, S. 1458. — 51γ. $[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3],K_3[Co(C_2O_4)_3].6H_2O$, S. 1458. — 51δ. $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3,5CoSO_4$, $14H_2O$, S. 1458. — 53. $[Co(NH_3)_6](C_2H_3O_2)_3,3H_2O$, S. 1459. — 53α. $[Co(NH_3)_6](C_2H_3O_2)_3,CH_3OH$, S. 1459. — 53β. $[Co(NH_3)_6](C_2H_3O_2),C_2H_5OH$, S. 1459.

1. *Base.* $[Co(NH_3)_6](OH)_3$. — Zu S. 308, Z. 2 des zweiten Absatzes. — Eine konz. Lsg. wird durch Verreiben von krist. Hexamminsulfat (A, I, a, 8) mit krist. $Ba(OH)_2$ erhalten. JACOBSEN (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1899, 598).

1α. *Nitrit.* $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$. — Auf S. 308 hinter 1) einzuschalten. — Man fällt eine gesättigte, wss. Lsg. des Chlorids der Reihe (A, I, a, 28) mit festem $NaNO_2$ und wiederholt dann den Fällungsprozeß. Nach dem Umkristallisieren große, kurze, flächenreiche Kristalle. — Als feines Kristallpulver beim Umsatz einer Lsg. des Acetats der Reihe (A, I, a, 53) in 96%igem A. mit Amylnitrit. — Ziemlich ll. in H_2O. — Gef. 19.63% Co, ber. 19.67. JACOBSEN (*a. a. O.*, 587).

4. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$. — Zu S. 308, Z. 9 v. u. — Entsteht bei der Oxydation einer mit NH_4NO_3 und NH_3 versetzten wss. Lsg. von $Co(NO_3)_2$ mit $AgNO_3$; oder man fällt die wss. Lsg. eines anderen Hexamminsalzes mehrfach mit HNO_3. JACOBSEN (*a. a. O.*, 575, 588).

8. *Sulfat.* $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3,5H_2O$. — Zu S. 310, Z. 18 v. u. — Entsteht nach JACOBSEN (*a. a. O.*, 570, 590) direkt bei der Oxydation einer Lsg. von 100 g $(NH_4)_2Co(SO_4)_2,6H_2O$ in 200 ccm NH_3 und 100 ccm H_2O mit 50 g PbO_2. Ausbeute 46 g. — Siehe bei JACOBSEN auch eine Verbesserung der JÖRGENSEN'schen Darst.-Methode.

28. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. — Zu S. 316, Z. 17 v. u. — Durch Einleiten von Cl in eine ammoniakalische Lsg. von $CoCl_2$, oder durch Oxydation von wss. $CoCl_2$ mit NaClO, Chlorkalk oder mit AgCl. JACOBSEN (*a. a. O.*, 564, 566, 574, 582).

34. *Chloridsulfat.* $[Co(NH_3)_6]Cl(SO_4),3H_2O$. — Zu S. 319, Z. 17 v. u. — Man leitet in eine ammoniakalische $(NH_4)_2Co(SO_4)_2$-Lsg. Cl ein, oder behandelt diese Lsg. mit AgCl. Ist eine einheitliche chemische Verb. JACOBSEN (*a. a. O.*, 590).

Auf S. 320 ist hinter 37) einzufügen:

37 *α*. *Chlorat.* $[Co(NH_3)_6](ClO_3)_3,H_2O$. — Man versetzt eine konz. wss. Lsg. des Chlorids (A, I, a, 28) mit $NaClO_3$. Es fällt ein feines kristallinisches Pulver aus. Durch Umfällen mit $NaClO_3$ erhält man es völlig frei von Chlorid, und durch Umkristallisieren aus wenig H_2O frei von Na. — Nadelförmige Kristalle, über 25 mm lang. Sll. in H_2O und verd. A. Beim Reiben im Mörser entsteht ein Knall wie bei einem Gemisch von $KClO_3$ und S; durch Schlag mit ohrenbetäubendem Lärm zersetzt. (Gef. 14.37 % Co, ber. auf wasserfreies Salz 14.32; gef. 4.2 % H_2O, ber. 4.45). JACOBSEN (*a. a. O.*, 583).

37 *β*. *Chloratsulfat.* $[Co(NH_3)_6](ClO_3)(SO_4)$. — Beim Vermischen der wss. Lsgg. des Chlorats (A, I, a, 37 *α*) und des Sulfats (A, I, a, 8). — Oktaeder; wl. in W. — Gef. 17.31 % Co; ber. 17.30. JACOBSEN (*a. a. O.*, 592).

38. *Perchlorat.* $[Co(NH_3)_6](ClO_4)_3$. — Zu S. 320, Z. 1 von Abschnitt 38. — Durch Umsatz des Chlorids (A, I, a, 28) mit $(NH_4)ClO_3$. — Oktaeder, ziemlich wl. in W. Nicht so explosiv wie 37 *α*). — Gef. 12.84 % Co; ber. 12.83. JACOBSEN (*a. a. O.*, 585).

Auf S. 320 ist hinter 38) einzufügen:

38 *α*. *Perchloratsulfat.* $[Co(NH_3)_6](ClO_4)(SO_4)$. — Beim Vermischen der wss. Lsgg. des Perchlorats (A, I, a, 38) und des Sulfats (A, I, a, 8). — Oktaeder; wl. in H_2O. — Gef. 16.50 % Co; ber. 16.52. JACOBSEN (*a. a. O.*, 592).

49 *α*. *Karbonat.* $[Co(NH_3]_6]_2(CO_3)_3,7H_2O$. — Zu S. 324, letzte Zeile. — Vgl. a. JACOBSEN (*a. a. O.*, 593).

Auf S. 325 ist hinter 49, *β*) einzufügen:

49 *γ*. *Karbonatchlorid.* $[Co(NH_3)_6](CO_3)Cl$. — Durch Zusammengeben der gesättigten wss. Lsgg. des Chlorids (A, I, a, 28) und Karbonats (A, I, a, 49 *α*), oder leichter durch Fällen von wss. Chlorid mit K_2CO_3. — Weniger l. als die Komponenten; umkristallisierbar aus sd. W. — Gef. 22.89 % Co; ber. 22.96. JACOBSEN (*a. a. O.*, 595).

50. *Oxalat.* $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3,4H_2O$. — Zu S. 325, Anfang von Abschnitt 50. — GMELIN (*Handb org. Chem.* 1, (1848) 860) oxydiert eine Lsg. von Kobaltooxalat in konz. NH_3 mit Luftsauerstoff bei Abwesenheit von CO_2 und kristallisiert aus wss. $(NH_4)_2CO_3$ um. So auch von SÖRENSEN (*Stud. ov. Kobaltidoxalater, Kopenhagen* **1899**, 66) neben dem Oxalat der Aquopentamminreihe erhalten. — Hexamminoxalat ist braungelb. SÖRENSEN.

	Berechnet von SÖRENSEN.		SÖRENSEN.	GMELIN.
2Co	118.2	17.96	17.97	18.05 bis 18.74
$3C_2O_4$	264.0	40.11	40.05	39.23 bis 39.75
$12NH_3$	204.0	30.99	30.72	30.36 bis 31.83
$4H_2O$	72.0	10.94		
$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3,4H_2O$	658.2	100.00		

GMELIN hatte seine Analysenzahlen auf ein Trihydrat bezogen; sie sind aber ebensogut mit einem Tetrahydrat vereinbar.

Auf S. 325 ist hinter Verb. 50) einzuschieben:

50α. *Saures Oxalat.* $[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3,5H_2C_2O_4,4H_2O$. — Man übergießt in der Kälte 5 g Hexamminoxalat (A, I, a, 50) mit 200 ccm einer kalt gesättigten wss. Lsg. von Oxalsäure. Aus der beim Umrühren entstandenen Lsg. scheidet sich sofort ein sehr voluminöser, hellgelber Nd. aus, der u. Mk. aus zarten Nadeln besteht. Waschen mit k., gesättigter wss. Oxalsäure, dann, nachdem scharf abgesaugt ist, mit A. Ausbeute 7.8 g (berechnet 8.4 g). Läßt sich unverändert aus einer h. wss. Lsg. von Oxalsäure umkristallisieren. Sörensen (*a. a. O.*, 69).

			Sörensen.	
			(a)	(b)
2Co	118.2	10.67	10.85	10.64
$8C_2O_4$	704.0	63.52	62.98	63.26
10H	10.0	0.90		
$12NH_3$	204.0	18.41	18.61	18.34
$4H_2O$	72.0	6.50		
$[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3,5H_2C_2O_4,4H_2O$	1108.2	100.00		

(a) direkt gewonnen; (b) umkristallisiert aus h. wss. Oxalsäure. Sörensen.

51β. *Trioxalokobaltiat.* $[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3],3H_2O$. — Zu S. 325, Z. 15 v. u. — Man setzt zu einer eisgekühlten Lsg. von 2 g Hexamminkobaltichlorid (A, I, a, 28) in 100 ccm W. nach und nach unter stetem Umrühren eine eisgekühlte Lsg. von 2 g Kaliumkobaltioxalat in 100 ccm H_2O. Man erhält einen hellgrünen Nd., u. Mk. kleine dicke Kristalle. Nach kurzer Zeit filtriert man ab und wäscht den Nd. mit eiskaltem W., A. und Ae. Ausbeute 2.1 g. Arbeitet man bei gewöhnlicher oder etwas erhöhter Temp., so erhält man ein Salz mit weniger als 3 Mol. H_2O. Sörensen (*a. a. O.*, 72).

Zu S. 325, Z. 14 v. u. — Wird über H_2SO_4 in 16 Tagen wasserfrei (s. Analyse). Sörensen.

Zu S. 325, Z. 11 v. u.

			Sörensen.
2Co	118.2	21.96	22.00
$3C_2O_4$	264.0	49.05	48.89
$6NH_3$	102.0	18.95	19.00
$3H_2O$	54.0	10.04	9.45
$[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3],3H_2O$	538.2	100.00	99.34

Auf S. 325 ist hinter Verb. 51, β) einzufügen:

51γ. *Kaliumkobaltioxalatdoppelsalz des Trioxalokobaltiats.* $K_3[Co(C_2O_4)_3],[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3],6H_2O$. — Man gibt zu einer Lsg. von 4 g Kaliumkobaltioxalat in 100 ccm W. in kleinen Portionen unter stetem Umrühren eine Lsg. von 1 g Hexamminchlorid (A, I, a, 28) in 100 ccm W., spült den abgesaugten voluminösen, seidenglänzenden, hellgrünen Nd. mit halbverd. A. in eine gesättigte Lsg. von Kaliumkobaltioxalat in halbverd. A., rührt gut um, wäscht den Nd. mit einer solchen Lsg. chlorfrei und behandelt ihn dann mit halbverd. und endlich mit immer stärkerem A. Ausbeute 3.6 g. Sörensen (*a. a. O.*, 71).

			Sörensen.
3K	117.3	11.36	11.07
3Co	177.3	17.17	17.24
$6C_2O_4$	528.0	51.13	51.00
$6NH_3$	102.0	9.88	9.85
$6H_2O$	108.0	10.46	
$K_3[Co(C_2O_4)_3],[Co(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3],6H_2O$	1032.6	100.00	

51δ. *Kobaltooxalatdoppelsalz des Oxalats.* $5CoC_2O_4,[Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3,14H_2O$. — Man erwärmt 2.7 g der Verb. (A, I, a, 51β) (es wurde ein Salz mit

nur 2.1 % H_2O angewandt) eine Stunde lang auf sd. Wasserbad mit 60 ccm H_2O, fügt 20 ccm einer 5 %ig. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ hinzu und erhitzt noch 10 Stunden lang weiter. — Hellroter, glänzender, blättriger Nd. Waschen mit einer k. 5 %ig. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$, dann mit W. und A. Ausbeute 2.15 g. — U. Mk. dünne vierseitige oder sechsseitige Blätter, deren Kanten oft abgerundet sind; so gut wie unl. in H_2O. Sörensen (*a. a. O.*, 76).

	Berechnet.		Sörensen. Gefunden.
7Co	413.7	26.29	26.25
$8C_2O_4$	704.0	44.74	45.01
$12NH_3$	204.0	12.98	12.99
$14H_2O$	252.0	16.01	

53. *Acetat.* $[Co(NH_3)_6](C_2H_3O_2)_3,3H_2O$. — Zu S. 326, Z. 1 v. o. — Kristallisiert aus der nach Uebersättigen des Karbonats (A, I, a, 49 *α*) mit Essigsäure sirupdick gewordenen Lsg. Jacobsen (*a. a. O.*, 595).

Zu S. 326, Z. 4 v. o. — Verliert bei 110° den H_2O-Gehalt. Jacobsen.

Zu S. 326, Z. 8 v. o. — Gef. 17.40 % Co im wasserfreien Salz; 13.85 % H_2O. Jacobsen.

Auf S. 326 ist vor Verb. 54) einzufügen:

53 *α*. *Acetat mit Methylalkohol.* $[Co(NH_3)_6](C_2H_3O_2)_3,CH_3OH$. — Darst. analog *β*). — Gef. 9.15 % CH_3OH; ber. 8.66. Jacobsen (*a. a. O.*, 597).

53 *β*. *Acetat mit Aethylalkohol.* $[Co(NH_3)_6](C_2H_3O_2)_3,C_2H_5OH$. — 1. Aus dem bei 100° getrockneten Acetat (A, I, a, 53) und abs. A. — 2. Man fällt wss. Sulfat (A, I, a, 8) mit etwas weniger als der berechneten Menge Bariumacetat, filtriert, dampft das Filtrat ein und zieht den Rückstand mit A. aus. — Rhomboeder, die fast dieselben Winkel wie die Kalkspatkristalle haben. — Gef. 11.98, 12.00 % C_2H_5OH; ber. 11.97. Jacobsen (*a. a. O.*, 596).

c) Diäthylendiamindiamminkobaltisalze. $[Co\,en_2(NH_3)_2]X_3$.

Hinter die letzte Zeile von S. 329 ist einzufügen:

Uebersicht. *α*) *Cisreihe.* 1. $[Co\,en_2(NH_3)_2](NO_3)_3$., S. 1460. — 2. $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3H_2O$, S. 1460. — 3. $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3,CoCl_2,2H_2O$, S. 1460. — 4. $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3,5HgCl_2$, S. 1460. — 5. $[Co\,en_2(NH_3)_2]Br_3$, S. 1460. — 6. $[Co\,en_2(NH_3)_2]J_3$, S. 1460. — 7. $[Co\,en_2(NH_3)_2](SCN)_3$, 8. $[Co\,en_2(NH_3)_2]_2(Cr_2O_7)_3$, S. 1460.

β) *Transreihe.* 1. $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3,CoCl_2$, S. 1461. — 2. Chloroauriat, S. 1461. — 3. $[Co\,en_2(NH_3)_2]_2(PtCl_6)_3,12H_2O$, S. 1461. — 4. $[Co\,en_2(NH_3)_2]Br_3$, S. 1461. — 5. $[Co\,en_2(NH_3)_2]J_3$, S. 1461.

Allgemeines. — Treten in zwei stereoisomeren Reihen auf, als wl. Cissalze und leichter l. Transsalze.

Die *Cissalze* bilden sich, infolge eines oxydativen Abbaus, bei der Einw. von Cl auf die Diisorhodanatosalze $[Co\,en_2(NCS)_2]X$. Die auf S. 330 angeführten Diamminsalze sind Verbb. der Cisreihe.

Zur Darst. der *Transsalze* führt man die Cisdinitrosalze (Flavosalze) $[Co\,en_2(NO_2)_2]X$ durch HNO_3 in die Dinitratosalze $[Co\,en_2(NO_3)_2]X$ über und behandelt letztere mit konz. wss., oder besser mit fl. NH_3. Man erhält so wenig Beimengung an Cisisomeren.

Die *Konfigurationsformeln* der isomeren Diamminsalze sind auf Grund der Tatsache abgeleitet worden, daß die wl. Verbb. in glatter Weise aus den Diisorhodanatosalzen entstehen (ohne Loslösung der 6 direkt mit dem Co-Atom verbundenen Atome); letztere gehören aber nach Werner zur Cisreihe. Die wl. Diamminsalze werden daher als Cis- und die leichter l. Isomeren als Transsalze aufgefaßt. Werner (1907).

α) *Cisreihe* (1.2 Salze).

1. *Nitrat.* $[Co\,en_2(NH_3)_2](NO_3)_3$. — Zu S. 330, Z. 1 v. o. — Man versetzt wss. Chlorid (A, I, c α, 2) mit HNO_3, fällt mit HNO_3 um und kristallisiert aus HNO_3-haltigem W. um. — Dicke, flächenreiche Kristalle, die vielfach verwachsen sind. Leichter l. in W. als das Chlorid. WERNER (*Ann.* **351**, (1907) 76).

	Berechnet.		WERNER. Gefunden.	
Co	14.7	14.45	14.65	14.69
N	31.5	30.9	31.2	

2. *Chlorid.* $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3,H_2O$. — Zu S. 330, Z. 9 v. o. — Vgl. a. WERNER (*a. a. O.*, 71).

3. *Kobaltochloriddoppelsalz.* $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3,CoCl_2,2H_2O$. — Zu S. 330, Z. 16 v. u. — Vgl. a. WERNER (*a. a. O.*, 73).

Hinter den Schluß von S. 330 ist einzufügen:

4. *Mercurichloriddoppelsalz.* $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3,5HgCl_2$. — Aus wss. Lsg. des Chlorids (A, I, c α, 2) mit $HgCl_2$. Der Nd. wird aus viel h. H_2O umkristallisiert. — Goldglänzende Blättchen. WERNER (*a. a. O.*, 78).

Bei 110°	Berechnet.		WERNER. Gefunden.		
Co	5.9	6.0	6.0		
N	8.4	8.0	8.7		
Hg	50.2	50.7	49.2	50.7	51.4

5. *Bromid.* $[Co\,en_2(NH_3)_2]Br_3$. — Man versetzt die w., gesättigte Lsg. des Chlorids (A, I, c α, 2) mit der ber. Menge KBr und kristallisiert aus w. W. um. — Braungelbe, flach prismatische Kristalle, denen manchmal flächenreiche Tafeln beigemengt sind; bis 1 cm lang. Weniger ll. in W. als 2), leichter l. als 6). WERNER (*a. a. O.*, 75).

Bei 60°	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	13.02	12.9	12.8
N	18.5	17.72	18.0

6. *Jodid.* $(Co\,en_2(NH_3)_2]J_3$. — Aus 2) und KJ in wss. Lsg. bildet sich ein amorpher braungelber Nd. Seine gesättigte w. wss. Lsg. gibt zunächst kleine plattenförmige Kristalle, beim längeren Verweilen in der Mutterlauge durch Verwachsung lange prismatische Kristalle mit starker Streifung. — Weniger l. in H_2O als Salze 2) und 5); ein Teil Salz löst sich in 40.86 Tl. H_2O von 23°. WERNER (*a. a. O.*, 76).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	9.94	9.94	10.07
J	64.00	63.50	
H	14.10	13.93	14.00

7. *Rhodanid.* $[Co\,en_2(NH_3)_2](SCN)_3$. — Aus 2) und KSCN. — Der voluminöse gelbe Nd. gibt, aus h. H_2O umkristallisiert, orangefarbene Kristalle. WERNER (*a. a. O.*, 77).

Bei 60°	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	15.2	15.2	15.4
N	32.5	32.2	31.9

8. *Dichromat.* $[Co\,en_2(NH_3)_2]_2(Cr_2O_7)_3$. — Verb. 2) und $K_2Cr_2O_7$ geben in k. Lsgg. einen amorphen zitronengelben Nd.; in w. Lsgg. federartig vereinigte, flache blaßgelbe Kriställchen. Wl. in h. Wasser. — Gef. (bei 105° bis 110° getrocknet) 15.8 u. 15.67 % N; ber. 15.6. WERNER (*a. a. O.*, 77).

β) Transreihe (1.6 Salze).

1. *Kobaltochloriddoppelsalz.* $CoCl_2,[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_3$. — Man löst 2 g Jodid (A, I, c*β*, 5) in 7 ccm W., versetzt die Lsg. mit der ber. Menge $AgNO_3$, filtriert vom AgJ ab, entfernt Ueberschuß von $AgNO_3$ durch tropfenweisen Zusatz von HCl, gibt zur schwach sauren Lsg. festes $CoCl_2$, setzt soviel konz. HCl hinzu, daß die braunrote Lsg. blaugrün wird, reibt mit dem Glasstab und reinigt die ausgeschiedenen Nädelchen durch Lösen in möglichst wenig k. W., Zusatz von konz. HCl und Auskristallisierenlassen. — Grüne kleine, seidenglänzende, zarte, zu Büscheln vereinigte Blättchen, die mit abs. A. und Ae. zu waschen sind. Sehr beständig. WERNER (*a. a. O.*, 83).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	26.18	25.91	
Cl	39.52	39.42	39.46

2. *Goldchloriddoppelsalz.* — Wahrscheinlich ein Gemisch von $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl(AuCl_4)_2$ u. $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_2(AuCl_4)$. — Man löst 2 g Jodid 5) in 14 ccm W., gibt die ber. Menge $AgNO_3$ hinzu, säuert die vom AgJ abfiltrierte Lsg. mit HCl an, filtriert und versetzt mit 35 Tropfen einer 10%ig. Lsg. von $AuCl_3$. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad kristallisieren aus der filtrierten Lsg. neben H_2SO_4 durchsichtige honiggelbe Blätter, die zu strahligen Aggregaten vereinigt sind. Waschen der Kristalle mit A. und Ae. WERNER (*a. a. O.*, 85).

	Berechnet für $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl(AuCl_4)_2,4H_2O$	WERNER. Gefunden (bei 100°).				
Co	5.9	6.12	5.54	6.58	6.09	6.43
Au	39.8	39.22	41.15	39.46	37.35	37.59
Cl	32.2	29.59	29.86	30.64		

Nach einmaligem Umkristallisieren aus HCl-haltigem H_2O:

bei 100°.	Berechnet für $[Co\,en_2(NH_3)_2]Cl_2(AuCl_4)$	WERNER. Gefunden.
Co	9.56	10.01
Au	31.62	27.72

3. *Platinchloriddoppelsalz.* $[Co\,en_2(NH_3)_2]_2(PtCl_6)_3,12H_2O$. — Aus 2 g Jodid 5) in 6.6 ccm k. H_2O und etwa 30 Tropfen einer 10%ig. Lsg. von Platinchlorid wie 2) über H_2SO_4 in der Luftleere. — Große Kristallbüschel, die aus gelbroten, scharf zugespitzten, bis zu 1 cm langen, glänzenden Nadeln bestehen. WERNER (*a. a. O.*, 84).

bei 100°.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.		
Co	6.32	6.64	6.00	6.80
Pt	31.35	31.37	32.09	31.11

4. *Bromid.* $[Co\,en_2(NH_3)_2]Br_3$. — Man gibt zur Lsg. von 2 g Jodid 5) in 15 ccm W. so lange frisch gefälltes Ag_2O hinzu, bis sich kein AgJ mehr bildet, sättigt die filtrierte Lsg. mit rauchender HBr ab, engt auf dem sd. Wasserbad ein und bringt im Vakuumexsikkator über H_2SO_4 zur Kristallisation. — Orangefarbene kugelige Aggregate von kl. glänzenden Kriställchen. WERNER (*a. a. O.*, 83).

Bei 100°	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	13.02	12.87
Br	52.98	53.34

5. *Jodid.* $[Co\,en_2(NH_3)_2]J_3$. — 10 g fein gepulvertes $[Co\,en_2(NO_3)_2](NO_3)$ (A, III, c′, 1) werden in kleinen Portionen in ungefähr 30 ccm fl. NH_3 eingetragen. Erst nach einiger Zeit beginnt die Rk., die dann unter Gelbfärbung sehr heftig erfolgt. Man läßt das überschüssige NH_3 verdunsten, löst in sd. W., neutralisiert die filtrierte Lsg. mit einigen Tropfen HNO_3 und läßt ruhig kristallisieren. Zuerst Abscheidung eines schwerer l. hellgelben krist. Salzes

(2.5 g); die fast zur Trockne eingedampfte Mutterlauge erstarrt zu mehr dunkelrotgelben Kristallen (6 g). Als bei einem zweiten Vers. die Lsg. nicht mit HNO_3 neutralisiert wurde, entstand das ll. Salz nur als zähflüssiger Sirup. Führt man die Rk. statt mit fl. mit wss. NH_3 durch (Eindampfen des Dinitratonitrats mit wss. NH_3 unter Durchleiten von NH_3-Gas), so bildet sich ebenfalls ein Gemenge eines leichter und eines schwerer l. Nitrats. Die Darst. mit fl. NH_3 ist der mit wss. NH_3 vorzuziehen. 7 g des ll. Nitrats werden bei 60° in 25 ccm W. gelöst und zur Lsg. 20 g fein gepulvertes KJ gegeben. Die nach kurzer Zeit abgeschiedenen kleinen hellgelben Kristalle werden noch einmal aus wss. Lsg. mit KJ umgefällt. Dann löst man in der Kälte in der eben ausreichenden Menge W. und stellt die Lsg. über H_2SO_4 in die Luftleere. — Granatrote gut ausgebildete rhombische Tafeln. Faßt man die Tafelfläche als Basis {001} auf, so sind noch eine Pyramide {111} und ein steiles Makrodoma vorhanden; u. Mk.: starkes Lichtbrechungsvermögen und Spaltrisse nach dem Pinakoid. Grade Auslöschung; im konvergenten Licht deutliches rhombisches Achsenbild. 1. T. löst sich bei 23° in 5.6 T. Wasser. WERNER (*a. a. O.*, 80).

Bei 100°	Berechnet.	WERNER. Gefunden.				
			(a)		(b)	
Co	9.93	9.92	9.85	9.87		9.84
J	64.12	64.24	63.80	64.18		64.11
N	14.18	14.15				

(a) mit fl. NH_3, (b) mit wss. NH_3 dargestellt. WERNER.

d) Triäthylendiaminkobaltisalze. [Co en$_3$]X$_3$.

Auf S. 334 ist hinter Verb. 9) einzuschieben:

9 *α. Perjodid.* [Co en$_3$]J$_3$,2J$_2$. — 1. Man versetzt 2 g des Rhodanids (A, I, d, 12) mit 6 g Jod und 80 ccm A., erhitzt 2 bis 3 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler, kühlt ab und filtriert. Das tiefschwarze Filtrat gibt zunächst ein hellbraunes Pulver, das abfiltriert wird, bei weiterem Verdunstem allmählich tiefschwarze, diamantglänzende, tafel- oder mehr nadelförmige Kristalle, die schwefelfrei sind, mit A. gewaschen und auf Thon getrocknet werden. — 2. Auch aus 2 g Rhodanid, 5 g Jod und 50 ccm 50 %ig. A. Nach einmaligem Umkristallisieren aus h. W. völlig schwefelfrei (der Gehalt des Rohprod. an S betrug nur 0.7 %). — 3. Man löst 10 g KJ in 55 ccm W., gibt 2 g Jodid (A, I, d, 9) und 3.3 g Jod hinzu und erhitzt 4 bis 5 Stdn. auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Durch Abkühlen und Verdunstenlassen kleine schwarze Kristalle, die durch Umkristallisieren aus h. W. gereinigt werden. — Tafel- bis nadelförmige, diamantglänzende, schwarze Kristalle. PFEIFFER u. TILGNER (*Z. anorg. Chem.* 58, (1908) 440).

	Berechnet.	PFEIFFER u. TILGEN. Gefunden.			
		(1)	(2)	(3)	
Co	5.23	5.42		5.14	5.35
J	78.81	78.62	78.58	78.80	78.95

e) Tripropylendiaminkobaltisalze. [Co pn$_3$]X$_3$.

5. *Jodid.* [Co pn$_3$]J$_3$,H_2O. — Zu S. 336, hinter Z. 6. — Löslichkeit bei 25°: 5.98 %. TSCHUGAEFF u. SOKOLOFF (*Ber.* 42, (1909) 55).

Auf S. 336 ist hinter Verb. 5) einzuschieben:

5 *α. Jodid.* [Co pn$_3$]J$_3$,2H_2O (*optisch aktiv*). — Man nimmt bei der Darst. von 5) (S. 336) l-Propylendiamin. — Braungelbe Nädelchen. Löslichkeit bei 25°: 11.36 %. Optisches Drehungsvermögen des bei 100° entwässerten Salzes für rote Strahlen: $[\alpha]_D = +23.63°$ $[M]_D = +156.4°$ ($p = 3.38$ %; $d_4^{25} = 1.0156$). Hat also

umgekehrte Drehungsrichtung wie das angewandte Propylendiamin. Vom inaktiven Jodid unterscheidet es sich, abgesehen vom Verhalten gegen polarisiertes Licht, vor allem durch die Löslichkeit und den Wassergehalt. — Gef. 4.96; 5.22 %; ber. 5.16 % H_2O. TSCHUGAEFF u. SOKOLOFF (*Ber.* 42, (1909) 55).

Auf S. 337 ist hinter den ersten Absatz einzuschieben:

e[1]) Dipropylendiamindiamminkobaltisalze. $[Co\,pn_2(NH_3)_2]X_3$.

Uebersicht: 1. $[Co\,pn_2(NH_3)_2](NO_3)_3$, S. 1463. — 2. $[Co\,pn_2(NH_3)_2]_2(S_2O_6)_3$, S. 1463. — 3. $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Cl_3,H_2O$, S. 1463. — 4. $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Cl_3,2SnCl_2$, S. 1463. — 5. $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Cl_3,CoCl_2,2H_2O$, S. 1463. — 6. $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Cl_3,AuCl_3$, S. 1464. — 7. $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Cl_3,2HgCl_2$, S. 1464. — 8. $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Br_3,H_2O$, S. 1464. — 9. $[Co\,pn_2(NH_3)_2]J_3,H_2O$, S. 1464. — 10. $[Co\,pn_2(NH_3)_2]_2(Cr_2O_7)_3,2H_2O$, S. 1464.

Allgemeines. Die Salze dieser Reihe sind im Jahre 1907 von WERNER u. DAWE beschrieben worden; sie entstehen aus den Diisorhodanatosalzen $[Co\,pn_2(NCS)_2]X$ durch Einw. von Cl. In ihren Eigenschaften entsprechen sie völlig den sonstigen Luteosalzen.

1. *Nitrat.* $[Co\,pn_2(NH_3)_2](NO_3)_3$. — Man dampft das Chlorid (A, I, e[1], 3) zweimal mit HNO_3 (1 : 1) ein. — Dünne, strohgelbe Blättchen; weniger ll. in W. als 3). WERNER u. DAWE (*Ber.* 40, (1907) 797).

	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.	
Co	13.79	13.96	13.79
N	29.55	29.75	

2. *Dithionat.* $[Co\,pn_2(NH_3)_2]_2(S_2O_6)_3$. — Man fällt eine h. konz. wss. Lsg. von 3) mit $Na_2S_2O_6$. — Blättrige, orangefarbene Kristalle. WERNER u. DAWE.

	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.
Co	12.25	11.98
S	19.97	20.33
N	17.49	17.83

3. *Chlorid.* $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Cl_3,H_2O$. — Man leitet in eine wss. Lsg. eines Diisorhodanatodipropylendiaminsalzes (A, III, u[1]) (am besten 1 : 50) etwa 10 bis 15 Min. lang Cl ein, engt die bernsteingelbe, durch S getrübte Lsg. auf $^1/_5$ Vol. ein, befreit das auskristallisierte Salz durch $BaCl_2$ vom SO_4, dampft das Filtrat ein, gibt zur warmen Fl. etwas konz. HCl und abs. A. und kristallisiert nochmals aus wenig W. um. — Goldgelbe sechsseitige hexagonale Prismen; ll. in W. Die konz. wss. Lsg. zeigt folgende Rkk.: A. und Ae. fällen sofort, HCl nicht; KJ, KBr, HBr nadlige Salze; HNO_3 (1 : 1): hellgelbe, dünne Blättchen, quant.; $Na_2S_2O_6$, auch in verd. Lsg.: kl. rötlichgelbe Schuppen; $K_2Cr_2O_7$: gelbrote Nädelchen, u. Mk. gerade abgeschnittene vierkantige Prismen; $SnCl_2$ und HCl: bis 1 cm lange, schillernde, goldgelbe, flache Nadeln; $HAuCl_4$: gelbe Nädelchen, auch Pulver; $HgCl_2$: glänzendes gelbes Kristallpulver; $CoCl_2$ und HCl: grünes Doppelsalz; $KMnO_4$: violette schimmernde Tafeln; $K_3Fe(CN)_6$: dunkelorangegelbes Kristallpulver; $K_4Fe(CN)_6$: goldrote vierseitige Blättchen; Pikrinsäure: zitronengelbe amorphe Fällung; $FeCl_2$, CuCl, CH_3COONa, $ZnCl_2$, $(NH_4)_2C_2O_4$, Na_2HPO_4 fällen nicht. WERNER u. DAWE (*a. a. O.*, 794).

	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.
Co	16.95	16.89
Cl	30.60	31.02
N	24.21	24.40

4. *Stannochloriddoppelsalz.* $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Cl_3,2SnCl_2$. — Aus wss. Chlorid (A, I, e[1], 3) durch $SnCl_2$ in HCl. — Breite gelbrote sehr lebhaft glänzende Kristalle; bei 110° blattgrün ohne Gewichtsverlust. — Gef. 11.71 %; ber. 11.60 % N. WERNER u. DAWE (*a. a. O.*, 798).

5. *Kobaltochloriddoppelsalz.* $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Cl_3,CoCl_2,2H_2O$. — Eine h. konz. wss. Lsg. des Chlorids (A, I, e[1], 3) wird mit festem $CoCl_2$ versetzt.

einige Zeit in gelindem Sieden erhalten, dann mit viel HCl angesäuert, aufgekocht und abkühlen gelassen. — Hellgrüne Blättchen und Schuppen, manchmal kleine sechsstrahlige Sternchen oder kurze prismatische Nadeln. Bei 100° geht unter Mattwerden das H_2O fort. W. spaltet sofort in die Komponenten. WERNER u. DAWE (*a. a. O.*, 797).

Wasserfrei	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.
Co	24.68	24.81
N	17.62	17.74

Gef. 6.97 % H_2O, ber. 7.00. WERNER u. DAWE.

6. *Aurichloriddoppelsalz.* $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Cl_3,AuCl_3$. — Beim Abkühlen der w. wss. Lsgg. der Komponenten. — Hellgoldgelbe kleine Nädelchen, wl. in Wasser. WERNER u. DAWE (*a. a. O.*, 799).

	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.
Co	9.05	9.22
Au	30.26	30.50
N	12.93	12.99

7. *Mercurichloriddoppelsalz.* $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Cl_3,2HgCl_2$. — Man fällt h. konz. wss. Lsg. des Chlorids 3) mit h. Lsg. von $HgCl_2$ in HCl und kristallisiert aus viel W. um. — Kurze, lebhaft irisierende, gerade abgeschnittene Nadeln oder Prismen. — Gef. 9.72 % N; ber. 9.46. WERNER u. DAWE (*a. a. O.*, 978).

8. *Bromid.* $[Co\,pn_2(NH_3)_2]Br_3,H_2O$. — Man kocht h. konz. wss. Lsg. des Chlorids 3) kurze Zeit mit überschüssigem HBr und behandelt die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle noch einmal auf dieselbe Weise mit HBr. — Hellgoldgelbe 5 bis 6 mm lange Nadeln. WERNER u. DAWE (*a. a. O.*, 796).

Wasserfrei	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.
Co	12 26	12.05
N	17.49	17.51

Gef. (bei 130°) 3.58 % H_2O; ber. 3.61. WERNER u. DAWE.

9. *Jodid.* $[Co\,pn_2(NH_3)_2]J_3,H_2O$. — Das aus h. wss. Lsg. des Chlorids 3) und konz. wss. Lsg. von KJ beim Abkühlen erhaltene kristallinische Prod. läßt sich durch Umkristallisieren aus W. in zwei beständige Isomere zerlegen. Zuerst kristallisieren kompakte dunkel-orangerote Drusen aus, nach einiger Zeit folgen gelbere, 3 bis 5 mm lange Nadeln. Durch fraktionierte Kristallisation sind die beiden Formen leicht zu trennen; sie lassen sich nicht ineinander verwandeln. Die derben Kristalle sind etwas weniger l. in W. als die Nadeln. WERNER u. DAWE.

	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.	
Wasserfrei		(a)	(b)
Co	9.50	9.38	9.39
N	13.54	13.58	13.40

(a) Derbe Kristalle mit 2.79 % H_2O (ber. 2.82). (b) Nadlige Kristalle. WERNER u. DAWE.

10. *Bichromat.* $[Co\,pn_2(NH_3)_2]_2(Cr_2O_7)_3,2H_2O$. — Aus nicht zu konz. wss. Lsg. des Chlorids 3) durch wss. $K_2Cr_2O_7$ in ber. Menge quantitativ als Nd. von kleinen rötlichgelben Nädelchen, die abgesaugt und aus W. umkristallisiert werden. — Zersetzt sich am Licht unter Braunfärbung der Oberfläche. WERNER u. DAWE (*a. a. O.*, 797).

Wasserfrei	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.
Co	10.43	10.60
N	14.89	14.67

Gef. 2.92 % H_2O; ber. 3.08. WERNER u. DAWE.

e²) Propylendiamindiäthylendiaminkobaltisalze. $[Co\,en_2pn]X_3$.

Uebersicht: 1. $[Co\,en_2pn]Br_3,3H_2O$, S. 1465. — 2. $[Co\,en_2pn]J_3,3^1/_2H_2O$, S. 1465. — 3. $[Co\,en_2pn][Cr(C_2O_4)_3],4^1/_2H_2O$, S. 1465. — 4. $[Co\,en_2pn][Co(C_2O_4)_3],5H_2O$, S. 1465. — 5. $[Co\,en_2pn][Cr(CN)_6],4H_2O$, S. 1466. — 6. $[Co\,en_2pn][Co(CN)_6],3H_2O$, S. 1466. — 7. $[Co\,en_2pn](SCN)_3$, S. 1466.

Allgemeines. — Entstehen durch Einw. von Propylendiamin auf Cis- oder Transdichlorodiäthylendiaminkobaltisalze. Eigenschaften entsprechend denen der übrigen „Luteosalze". Das Hexacyanochromiat der Reihe: $[Co\,en_2pn][Cr(CN)_6]$ ist koordinationsisomer mit dem Hexacyanokobaltiat $[Cr\,en_2pn][Co(CN)_6]$. Ferner besteht Isomerie zwischen den beiden Oxalosalzen $[Co\,en_2pn][Cr(C_2O_4)_3]$ und $[Cr\,en_2pn][Co(C_2O_4)_3]$. Pfeiffer (1908).

1. *Bromid.* $[Co\,en_2pn]Br_3,3H_2O$. — 2 g säurefreies Transdichlorochlorid (A, III, eβ, 3), oder die gleiche Menge des Cis-Isomeren (A, III, eα, 3) werden mit 1.5 g Propylendiaminmonohydrat versetzt; hierbei geht schon ein Teil des Dichlorosalzes in das gelbe Luteosalz über. Man vollendet die Rk. durch Erhitzen auf dem Wasserbad, löst in wenig W. und versetzt die filtrierte Lsg. so lange mit konz. HBr, wie sich noch ein Nd. bildet. Der Nd. wird mit HBr umgefällt und aus w. W. umkristallisiert. — Braunstichiggelbe goldglänzende prismatische Nadeln. Die Löslichkeit in H_2O bei 16° beträgt 15.55 % (bezogen auf wasserfreies Salz). Schüttelt man die wss. Lsg. des Bromids mit feuchtem Ag_2O, so bildet sich eine wss., stark alkalisch reagierende Lsg. der Base $[Co\,en_2pn](OH)_3$. Die 4 %ige wss. Lsg. des Bromids gibt charakteristische Ndd. mit H_2PtCl_6, Pikrinsäure, KJ, KSCN, Kaliumxanthogenat, $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$ und Br_2. Pfeiffer u. Gassmann (*Z. anorg. Chem.* 58, (1908) 301).

Wasserfrei	Berechnet.	Pfeiffer u. Gassmann. Gefunden. (a)		(b)
Co	11.97	12.08	12.21	
Br	48.68	48.57	48.95	48.74
C	17.04	17.30	17.68	
H	5.27	5.47	5.42	
N	17.04	17.39	17.42	17.36

(a) Aus Transdichlorosalz mit 9.95 bzw. 9.14 % H_2O (ber. 9.87); (b) aus Cisdichlorosalz mit 10.05 % H_2O. Pfeiffer u. Gassmann.

2. *Jodid.* $[Co\,en_2pn]J_3,3^1/_2H_2O$. — Man erhitzt 5 g der Verb. (A, III, eβ, 3) mit 1.5 g Propylendiaminmonohydrat, setzt mit KJ um und kristallisiert aus w. W. um. — Glänzende, braunstichig-goldgelbe Nadeln. Löslichkeit in W. bei 16° 4.0 % (bezogen auf wasserfreies Jodid). Pfeiffer u. Gassmann (*a. a. O.*, 303).

Wasserfrei	Berechnet.	Pfeiffer u. Gassmann. Gefunden.		
Co	9.31	9.62	9.63	
J	60.06	59.83	60.00	60.12
N	13.25	13.55	13.54	

Gef. 9.02, 8.92 % H_2O; ber. 9.04. Pfeiffer u. Gassmann.

3. *Trioxalochromiat.* $[Co\,en_2pn][Cr(C_2O_4)_3],4^1/_2H_2O$. — Isomer mit $[Cr\,en_2pn][Co(C_2O_4)_3]$. — Durch doppelten Umsatz des Bromids (A, I, e², 1) mit blauem Kaliumchromoxalat. — Silbergraue glänzende Kriställchen, beim Erhitzen graustichig braun. Fast unl. in W. Beim Abbau mit HBr entsteht das Luteokobaltbromid $[Co\,en_2pn]Br_3$; vgl. hiermit das Verhalten des isomeren Salzes. — Gef. 12.23 % H_2O; ber. 12.46. Wasserfrei: gef. 14.76, 14.55 % N; ber. 14.73. Pfeiffer u. Pietsch (*Z. anorg. Chem.* 58, (1908) 306).

4. *Trioxalokobaltiat.* $[Co\,en_2pn][Co(C_2O_4)_3],5H_2O$. — Aus Bromid (A, I, e², 1) und Kaliumkobaltioxalat. — Grüne glänzende Kriställchen; fast unl. in H_2O. Entspricht in der Farbe dem $[Cr\,en_2pn][Co(C_2O_4)_3]$. Pfeiffer u. Pietsch (*a. a. O.*, 305).

Wasserfrei	Berechnet.	Pfeiffer u. Pietsch. Gefunden.		
Co	20.49	20.48	20.49	20.17
N	14.58	14.68	14.78	

Gef. bei 60° bis 70°: 14.01; 13.22% H_2O; ber. 13.51. Pfeiffer u. Pietsch.

5. *Hexacyanochromiat.* [Co en_2pn][Cr$(CN)_6$],$4H_2O$. — Isomer mit [Cr en_2pn] [Co$(C_2O_4)_3$]. — Aus Bromid (A, I, e^2, 1) und Kaliumchromicyanid. — Gelbe glänzende durchsichtige, unregelmäßig begrenzte prismatische Nadeln. Fast unl. in W.; ll. in wss. KBr. Beim Abbau mit HBr entsteht das Luteokobaltbromid [Co en_2pn]Br_3; vgl. hierzu das Verhalten des isomeren Salzes. — Verliert bei 120°, 10.95, 10.92, 11.01% H_2O; ber. für 3 Mol. 10.13. Gef. im trocknen Salz 35.07, 35.40% N; ber. für ein Monohydrat: 35.07. Pfeiffer u. Pietsch (*a. a. O.*, 308).

6. *Hexacyanokobaltiat.* [Co en_2pn][Co$(CN)_6$],$3H_2O$. — Aus Bromid (A, I, e^2, 1) und Kaliumkobalticyanid. — Goldglänzende kleine gelbe Kriställchen. Fast unl. in Wasser. Pfeiffer u. Pietsch (*a. a. O.*, 307).

Wasserfrei	Berechnet.	Pfeiffer u. Pietsch. Gefunden.	
Co	25.21	25.50	25.34
N	35.90	36.03	36.50

Gef. 10.07, 10.43% H_2O; ber. 10.34. Pfeiffer u. Pietsch.

7. *Rhodanid.* [Co en_2pn]$(SCN)_3$. — Man erhitzt 5 g Transdichlorochlorid (A, III, eβ, 3) so lange mit 1.5 g Propylendiaminmonohydrat, bis die M. gelb geworden ist, löst in wenig W., versetzt das Filtrat mit einer wss. Lsg. von KSCN und kristallisiert aus w. W. um. — Gelbe kleine Kriställchen, deren Farbe satter ist als die des Chromrhodanids [Cr en_2pn]$(SCN)_3$. Löslichkeit in W. bei 16° im Mittel 1.19%. Pfeiffer u. Gassmann (*a. a. O.*, 304).

Bei 80° bis 90°	Berechnet.	Pfeiffer u. Gassmann. Gefunden.	
Co	13.82	13.75	13.81
SCN	40.75	40.64	40.42
N	29.51	29.65	29.25

f) Aquopentamminkobaltisalze. [Co$(NH_3)_5(OH_2)$]X_3.

Uebersicht: — Die Tabelle auf S. 337 ist folgendermaßen zu ergänzen. — 2. [Co$(NH_3)_5$ (OH_2)]$(NO_3)_3$, S. 1466. — 19. [Co$(NH_3)_5(OH_2)$]Br_3, S. 1466. — 27α. [Co$(NH_3)_5(OH_2)$]$_2(C_2O_4)_3$, $4H_2C_2O_4$,$6H_2O$, S. 1467. — 27β. [Co$(NH_3)_5(OH_2)$][Co$(C_2O_4)_3$], β^1. Wasserfrei, S. 1467. — β^2. Mit 10 Mol. H_2O, S. 1467. — 27δ. K_3[Co$(C_2O_4)_3$],[Co$(NH_3)_5(OH_2)$][Co$(C_2O_4)_3$],$6H_2O$, S. 1467.

Historisches. — Zu S. 337, Z. 3 v. u. — Die Vortmannschen gelben γ-Aquopentamminsalze (Vortmann (*Monatsh.* **6**, (1885) 404) existieren nach Werner u. Mylius (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 251) nicht; sie sind ein Gemenge von Hexammin- und Aquopentamminsalzen. Die von Braun (*Ann.* **138**, (1866) 112) und Gibbs (*Proc. Am. Acad.* **11**, (1876) 15) beschriebenen isomeren Aquopentamminsulfate sind nach Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 73) ebenfalls keine reinen Substanzen. Die Aquopentamminsalze treten also nicht in isomeren Formen auf.

2. *Nitrat.* [Co$(NH_3)_5(OH_2)$]$(NO_3)_3$. — Zu S. 338, Z. 12 von 2). — Man kocht 20 g Chloropentamminchlorid (A, II, f, 7) mit 500 ccm W. und 50 ccm konz. NH_3 bis zur vollständigen Lsg., kühlt mit Eiskochsalzgemisch stark ab, gibt 100 ccm konz. HNO_3 hinzu (solange NH_3 noch nicht abgesättigt ist, in kleinen Portionen, Temp. nicht über 10°, dann den Rest auf einmal), versetzt mit 100 ccm abs. A., saugt den Nd. ab und wäscht ihn mit A. und Ae. Ausbeute 24 g. Werner (*Ber.* **40**, (1907) 4104).

19. *Bromid.* [Co$(NH_3)_5(OH_2)$]Br_3. — Zu S. 346, Z. 7 von 19). — 20 g Chloropentamminchlorid (A, II, f, 7) werden durch Kochen in einem

Gemisch von 500 [im Originalartikel steht versehentlich 50 ccm] ccm H_2O und 50 ccm konz. NH_3 aufgelöst. Die filtrierte und durch Eis und Kochsalz stark abgekühlte Lsg. wird langsam mit 65 ccm HBr (1.78) versetzt und hierauf mit 100 ccm abs. A. vermischt. Den Nd. saugt man ab und wäscht ihn mit A. und Ae. Ausbeute 23 g. Fleischrot. — WERNER (*a. a. O.*, 4107).

Auf S. 349 ist hinter Verb. 27) einzufügen:

27 *α. Saures Oxalat.* $[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2(C_2O_4)_3,4H_2C_2O_4,6H_2O$. — 1. Man behandelt 10 g normales Oxalat 27) in der Kälte mit 100 ccm k. gesättigter wss. Oxalsäure; nach wenigen Sekunden scheidet sich aus der tiefroten Lsg. ein ziemlich großkristallinischer orangeroter Nd. aus, der mit abs. A. gewaschen wird. Ausbeute 14.1 g. — 2. Man nimmt auf 4 g normales Oxalat 100 ccm Oxalsäure-Lsg. SÖRENSEN (*Studier over Kobaltidoxalater, Kopenhagen* 1899, 81).

			SÖRENSEN.	
			(1)	(2)
2Co	118.2	11.19	11.16	
$7C_2O_4$	616.0	58.32	58.36	58.54
8H	8.0	0.76		
$10NH_3$	170.0	16.10	16.22	
$8H_2O$	144.0	13.63		
$[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2(C_2O_4)_3,4H_2C_2O_4,6H_2O$	1056.2	100.00		

27 *β. Trioxalokobaltiat.* $[Co(NH_3)_5(OH_2)][Co(C_2O_4)_3]$. *β*[1]) *Wasserfrei.* — 1. Man fällt in eiskalten Lsgg. mit Ammoniumkobaltioxalat und behandelt den blättrigen Nd. wiederholt mit Eiswasser. — 2. Man verfährt wie bei (1) mit Verb. 8) und Kaliumkobaltioxalat. — 3. Man behandelt Verb. 27 *δ*) bei gewöhnlicher Temp. mit W. — 4. Man verfährt wie bei (3), benutzt aber Eiswasser und wäscht mit eiskaltem A. — Schwarzgrünes fast schwarzes kristallinisches Pulver; dichroitisch. SÖRENSEN (*a. a. O.*, 87).

	Berechnet.		SÖRENSEN. Gefunden.			
			(1)	(2)	(3)	(4)
2Co	118.2	24.36	24.32	24.20	24.40	24.24
$3C_2O_4$	264.0	54.41	54.30			
$5NH_3$	85.0	17.52	17.43			
H_2O	18.0	3.71				

β[2]) *Mit* 10 *Mol.* H_2O. — Man gibt eine Lsg. von 6 g Kaliumkobaltioxalat in 300 ccm W. in einem dünnen Strahle und unter stetem Umrühren zu einer Lsg. von 5 g der Verb. 8) in 500 ccm W. Es scheidet sich ein grüner, blättriger, metallglänzender Nd. ab; derselbe wird nach $^1/_4$ Stunde abgesaugt und zuerst mit halbverd., dann mit starkem A. gewaschen. Ausbeute an diesem Salz (a) 6.10 g. Aus der violetten bis grünvioletten Mutterlauge kristallisiert beim Einstellen in k. H_2O noch mehr von dem Doppelsalz aus. Ausbeute an Salz (b) 1.12 g. Enthält eine Spur Kalium. SÖRENSEN (*a. a. O.*, 85).

			SÖRENSEN.	
			(a)	(b)
2Co	118.2	17.77	17.57	17.45
$3C_2O_4$	264.0	39 69	39.74	
$5NH_3$	85.0	12.78	12.62	
$11H_2O$	198.0	29.76		
$[Co(NH_3)_5(OH_2)][Co(C_2O_4)_3],10H_2O$	665.2	100.00		
K als Verunreinigung		0.00	0.14	0.13

27 *δ. Kaliumtrioxalokobaltiatdoppelsalz des Trioxalokobaltiats.* $K_3[Co(C_2O_4)_3]$, $[Co(NH_3)_5(OH_2)][Co(C_2O_4)_3],6H_2O$. — Man gibt eine Lsg. von 10 g der Verb. 8) in 1 l W. in kl. Portionen und unter stetem Umrühren zu einer Lsg. von 32 g Kaliumkobaltioxalat in 200 ccm W. Es entsteht ein volumi-

nöser, grüner, seideglänzender Nd., der abgesaugt und zunächst mit halbverd., dann mit stärkerem A. gewaschen wird. Ausbeute 27.8 g (Salz a). Auch aus 1 g Aquosulfat und 6 g Kaliumkobaltioxalat. Ausbeute 2.3 g (Salz b). SÖRENSEN (*a. a. O.*, 83).

			SÖRENSEN. (a)	(b)
3K	117.3	11.35	11.07	11.17
3Co	177.3	17.15	17.31	17.23
$6C_2O_4$	528.0	51.08	51.29	
$5NH_3$	85 0	8.23	8.35	
$7H_2O$	126.0	12 19		
$K_3[Co(C_2O_4)_3],[Co(NH_3)_5(OH_2)][Co(C_2O_4)_3],6H_2O$	1033.6	100.00		

Bei den Salzen 27α) bis 27δ) wurde durch Abbau mit Säuren noch besonders nachgewiesen, daß sie zur Aquopentamminreihe gehören.

g) Diaquotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3$.

Uebersicht: — Auf S. 351, Z. 2 v. o. ist einzuschieben. — 7a. $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]_2(C_2O_4)_3,4H_2O$, S. 1468. — 7b. $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2](C_2O_4)_2H$, S. 1468. — 7c. $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2][Co(C_2O_4)_3],3H_2O$, S. 1468. — 8a. $K_3[Co(C_2O_4)_3],[Co(NH_3)_4(OH_2)_2][Co(C_2O_4)_3],6H_2O$, S. 1469. — 8b. $Ba_3[Co(C_2O_4)_3]_2,2[Co(NH_3)_4(OH_2)_2][Co(C_2O_4)_3],20H_2O$, S. 1469.

Auf S. 353 ist hinter Verb. 7) einzuschieben:

7a. *Oxalat.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]_2(C_2O_4)_3,4H_2O$. — Aus 7b) durch Behandeln mit etwas mehr als der ber. Menge NaOH. — Schöner roter Nd.; u. Mk.: Quadratoktaeder, zuweilen kombiniert mit dem entsprechenden Prisma. Ausbeute 3.85 g. Etwas l. in Wasser. — Gef. 17.85% Co, 40.31 C_2O_4 (ber. 17.85, 39.87). SÖRENSEN (*a. a. O.*, 115).

7b. *Saures Oxalat.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2](C_2O_4)_2H$. — Man setzt zu einer filtrierten Lsg. von 10 g Karbonatotetramminoxalat (A, III, aa, 13) in 250 ccm W. eine Lsg. von 10 g Oxalsäure in 100 ccm H_2O. Beim Umrühren scheiden sich unter Entw. von CO_2 allmählich schöne rote Blätter aus; u. Mk. unregelmäßig entwickelte oft linsenförmige Formen, die sich oft einem nadelförmigen Habitus nähern; dichroitisch. Man wäscht den Nd. mit H_2O und A. Ausbeute 11.5 g. (a). Aus dem Filtrat lassen sich mit A. noch ca. 1.8 g der Verb. ausfällen. (b). — Auch durch Fällen einer Lsg. von 5 g Karbonatooxalat mit einer Lsg. von 3 g Oxalsäure in 30 ccm W. (c). — Beim Erhitzen auf 96° werden ziemlich schnell 2 Mol. H_2O abgegeben; über konz. H_2SO_4 tritt kein Gewichtsverlust ein. SÖRENSEN (*a. a. O.*, 112).

			SÖRENSEN. (a)	(b)	(c)
Co	59.1	17.38	17.37		17.37
$2C_2O_4$	176.0	51.75	51.59	51.65	51.57
$4NH_3$	68.0	19.99			19.79
H	1.0	0.29			
$2H_2O$	36.0	10.59			
$[Co(NH_3)_4(OH_2)_2](C_2O_4)_2H$	340.1	100.00			

7c. *Trioxalokobaltiat.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2][Co(C_2O_4)_3],3H_2O$. — Man gibt zur Lsg. von 10 g Karbonatotetramminnitrat (A, III, aa, 1) in möglichst wenig W. unter gutem Umrühren so viel verd. HNO_3, wie notwendig ist, um das Karbonatonitrat in Diaquonitrat zu verwandeln, versetzt die Fl. mit einer Lsg. von 18 g Ammoniumkobaltioxalat in 40 ccm H_2O und dann unter Abkühlung und Umrühren in kleinen Portionen mit dem gleichen Vol. A. Es entsteht ein Nd. von schwarzgrünen, kurzen, dicken, sechsseitigen, gewöhnlich unregelmäßig entwickelten Prismen. Ausbeute 18.0 g. Frisch gefällt wl. in k. H_2O mit schwach schwarzgrüner Farbe. SÖRENSEN. (*a. a. O.*, 122).

				Sörensen.	
2Co	118.2	21.88	21.81	21.92	21.84
$3C_2O_4$	264.0	48.87	49.10		48.72
$4NH_3$	68.0	12.59	12.80	12.83	12.72
$5H_2O$	90.0	16.66			
$[Co(NH_3)_4(OH_2)_2][Co(C_2O_4)_3],3H_2O$	540.2	100.00			

Auf S. 353 ist hinter Verb. 8) einzufügen:

8 a. *Kalium-diaquotetramminkobalti-trioxalokobaltiat.* $K_3[Co(C_2O_4)_3]$, $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2][Co(C_2O_4)_3],6H_2O$. — Man gibt zu der Lsg. von 10 g Karbonatotetramminsulfat (A, III, aa, 3) in möglichst wenig W. die zur B. von Diaquotetramminsulfat nötige Menge verd. H_2SO_4, fügt sie dann zu einer Lsg. von 40 g Kaliumkobaltioxalat in 175 ccm W., filtriert den Nd. und wäscht mit W. und A. Ausbeute 28.5 g. — Kristallinisch-blättrig. Wl. in k. H_2O (100 g W. lösen bei 18° ca. 1.34 g Salz). Verliert über konz. H_2SO_4 in 40 Tagen 9.15 % H_2O. Sörensen (*a. a. O.*, 117).

			Sörensen.	
3K	117.3	11.34	11.43	11.13
3Co	177.3	17 14	17.03	
$6C_2O_4$	528.0	51.03	51.17	
$4NH_3$	68.0	6.57	6.67	
$8H_2O$	144.0	13.92		
$K_3[Co(C_2O_4)_3],[Co(NH_3)_4(OH_2)_2][Co(C_2O_4)_3],6H_2O$	1034.6	100.00		

8 b. *Baryum-diaquotetramminkobalti-trioxalokobaltiat.* $Ba_3[Co(C_2O_4)_3]_2$, $2[Co(NH_3)_4(OH_2)_2][Co(C_2O_4)_3].20H_2O$. — Man gibt eine Lsg. von 1.5 g der Verb. 8a) in 125 ccm W. zu 30 ccm einer Lsg. von $BaCl_2$ (1 : 15). Der mikrokristallinische Nd. verwandelt sich beim Stehen unter W. im Dunkeln (bei häufigem Umrühren fast vollständig im Laufe eines Tages) in ein großkristallinisches dunkelgrünes Salz. — Verliert über konz. H_2SO_4 allmählich 20 Mol. H_2O (gef.: 15.37 %; ber. 15.06 %). Sörensen (*a. a. O.*, 120).

			Sörensen.		
3Ba	412.2	17 24	17.13	17.10	
6Co	354 6	14.83	14.87		14.88
$12C_2O_4$	1056 0	44.17			44.05
$8NH_3$	136.0	5.69			
$24H_2O$	432.0	18.07			
$Ba_3[Co(C_2O_4)_3]_2,2[Co(NH_3)_4(OH_2)_2][Co(C_2O_4)_3],20H_2O$	2390.8	100.00			

Auf S. 353 ist vor Abschnitt h) einzufügen:

g[1]) Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze. $[Co\,en_2(OH_2)_2]X_3$.

Allgemeines. — Die Diaquodiäthylendiaminkobaltisalze $[Co\,en_2(OH_2)_2]X_3$ treten in zwei stereoisomeren Formen auf, als intensivrote Cisdiaquosalze und braunstichigrosafarbene Transdiaquosalze. — Zur *Darst. der Cisdiaquosalze* führt man $[Co(NO_2)_6]K_3$ in $[Co\,en_2(NO_2)_2]NO_2$ und weiterhin in $[Co\,en_2(NO_3)_2]NO_3$ über. Erwärmt man letzteres Salz mit H_2O, so tritt Ionisation der intraradikalen NO_3-Reste ein, und aus der so entstandenen wss. Lsg. lassen sich leicht die Cishydroxoaquosalze $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$ isolieren, die dann mit Mineralsäuren in die Cisdiaquosalze übergehen. Ferner lassen sich die Cisdiaquosalze auch durch Abbau komplexer Kobaltiake (und zwar des $\left[Co\left(\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}>Co\,en_2\right)_3\right](NO_3)_6$ und des $\left[(H_2O)_2Co\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>Co\,en_2\right)_2\right](SO_4)_2$) gewinnen. — Die Salze der *Transdiaquoreihe* entstehen durch kurzes Kochen der wss. Lsg. der Cisdiaquosalze mit etwas KOH und Verreiben der ent-

standenen Transhydroxoaquosalze $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$ mit konz. Mineralsäuren.

Die Konfigurationsformeln der isomeren Diaquosalze ergeben sich aus ihren Beziehungen zu den Cis- und Transdinitrosalzen (den Flavo- und Croceosalzen) $[Co\,en_2(NO_2)_2]X$. WERNER (1907).

α) *Cisreihe* (1, 2 Salze).

1. *Chlorid.* $[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3,2H_2O$. — 1. Man verreibt 3 g des Hexoltetrakobaltinitrats (B, a[1] 1) mit 3 ccm bei 0° gesättigter HCl und setzt zur Lsg., die unter Entw. von Cl erfolgt, einen Tropfen W. Die Farbe wird leuchtend rubinrot, worauf nach kurzer Zeit Kristallisation erfolgt. Man streicht auf Thon und entfernt HCl und $CoCl_2$ mit A. Ausbeute 2 g. — 2. 3 g Tetrolkobaltodikobaltisulfat (B, a[4] 1) werden wie bei (1) mit HCl verrieben. Nachdem das Salz in Lsg. gegangen ist, beginnt, manchmal von selbst, schneller beim Reiben der Gefäßwände mit einem Platinstab, die Ausscheidung des Chlorids; man reinigt wie oben. Ausbeute 1.2 g. Aus der Mutterlauge kristallisiert nach längerem Stehen Dichlorochlorid $[Co\,en_2Cl_2]Cl$ aus. — 3. Aus dem roten kristallinischen basischen Bromid der Cisreihe $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2,H_2O$ mit bei 0° gesättigter HCl. Zur Darst. des bas. Bromids erhitzt man 5 g säurefreies Dinitratonitrat (A, III, c[1], 1) mit 50 ccm W. zur Lsg., dampft zum Sirup ein, setzt 20 ccm W. hinzu, dampft wieder ein und gibt zur konz. wss. Lsg. des sirupösen Rückstands 5 ccm Pyridin und 5 g fein gepulvertes KBr, saugt ab, wäscht mit Eiswasser und A. und fällt aus konz. wss. Lsg. mit KBr um. Ausbeute 3 g. — Um ein analysenreines Salz zu erhalten, wird das nach (1), (2) oder (3) gewonnene Prod. aus seiner höchst konz., wss., gut gekühlten Lsg. mit bei 0° gesättigter HCl umgefällt. Aus 3 g Rohprod. 1.8 g analysenreines. — Rote Kristalle, sll. in W. mit leuchtend gelbroter Farbe und schwach saurer Rk. Kocht man die Lsg. mit HCl, so entsteht grünes Transdichlorochlorid; auf Zusatz von wenig KOH kristallisiert braunrotes Cishydroxoaquochlorid (A, II, a[3] α, 2) aus, welches sich im Ueberschuß von KOH mit intensiv blauroter Farbe löst. Die konz. wss. essigsaure Lsg. des Chlorids gibt mit $NaNO_2$ zunächst gelbrotes Cisdinitritonitrit $[Co\,en_2(ONO)_2]NO_2$ (A, III, b[1] α, 1), welches sich beim Liegen an der Luft, besonders rasch in direktem Sonnenlicht, in hellbraunes Cisdinitronitrit (Flavonitrit) $[Co\,en_2(NO_2)_2]NO_2$ (A, III, b α, 1) umwandelt. Entwässert man das Chlorid bei 115°, so bleibt viel violettes Cisdichlorochlorid (Violeochlorid) (A, III, e α, 3) und wenig grünes Transdichlorochlorid (Praseochlorid) (A, III, e β, 3) zurück. Die beiden extraradikalen H_2O-Moleküle werden über P_2O_5 nicht abgegeben. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 265).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.		
Co	16.46	16.39	16.38	16.20
Cl	29.73	29.60	29.76	
N	15.70	15.58	15.68	
H_2O	20.14	20.04	19.80	19.62

2. *Bromid.* $[Co\,en_2(OH_2)_2]Br_3,2H_2O$. — 1. 5 g Hexoltetrakobaltinitrat (B, a[1], 1) werden mit 12 ccm konz. HBr (1.49) verrieben. Unter Entw. von Br löst sich das Salz allmählich auf. Bevor noch alles in Lsg. gegangen ist, beginnt schon die Abscheidung des Diaquobromids. Nach ½ Stunde saugt man es ab. Ausbeute 3 g. Die Mutterlauge gibt nach längerem Stehen grüne Kristalle des Transdibromobromids (Bromopraseobromids) — 2. Man verreibt 5 g Tetrolkobaltodikobaltisulfat (B, a[4], 1) mit 10 ccm konz. HBr. Es tritt Lsg. ein ohne Entw. von Br. Nach kurzer Zeit scheidet sich die fast reine Verb. aus. Ausbeute 4.2 g. — 3. 3 g Cishydroxoaquobromid (A, II, a[3] α, 3) werden mit 4 ccm bei 0° gesättigter HBr verrieben. Die aus der sofort entstehenden Lsg. abgeschiedenen tief rubinroten Kristalle werden auf Thon gebracht, mit A. gewaschen und mit bei 0° gesättigter HBr umgefällt. — Leuchtendrote flache Kristalle; ll. in H_2O mit intensiv feuerroter Farbe und saurer Rk. Pyridin

oder wenig KOH fällen aus der wss. Lsg. ziemlich wl., blau- bis braunrotes Cishydroxoaquobromid. Es gelingt nicht, nur die beiden extraradikalen H_2O-Mol. auszutreiben. Erhitzt man auf 115°, so entsteht grünes Transdibromobromid (A, III, n β, 4), dem geringe Mengen des violetten Cisdibromobromids beigemengt sind. WERNER (*a. a. O.*, 268).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.		
Co	12 01	11.98	11.89	11.98
Br	48.86	49.21	49.13	
N	11.41	11.42	11.70	
H_2O	14.66	14.59		14.28

β) *Transreihe* (1, 6 Salze).

1. *Chlorid.* $[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$. *Wasserfrei und mit* 2 *Mol.* H_2O. — 1. Das Transhydroxoaquobromid $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$ (A, II, $a^3\beta$, 3) wird mit konz. HCl verrieben und dann das entstandene Salz aus konz. wss. Lsg. mit bei 0° gesättigter HCl umgefällt. Analysenrein. — 2. Ursprüngliches, viel umständlicheres Verf.: Man führt Diisorhodanatorhodanid (A, III, u, 6) durch KOH in Transhydroxoaquorhodanid $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]SCN$ über und stellt daraus durch Einw. von festem $NaNO_2$ auf die essigsaure Lsg. Transdinitritorhodanid (A, III, $b^1\beta$, 6) dar, das mit konz. HCl behandelt wird. — Glänzend rotbraune, nadelige Kristalle, die beim Waschen mit A. wasserfrei werden, wobei sie den Glanz verlieren und graubraun werden. Ll. in W. mit wenig intensiver dunkelbraunroter Farbe; die wss. Lsg. reagiert auf Lackmus deutlich sauer. WERNER (*a. a. O.*, 269).

Wasserfrei	Berechnet.	WERNER. Gefunden (2).
Co	18.40	18.93
Cl	33.02	33.31
N	17.40	17.62

Im wasserhaltigen Salz gef. (neben H_2SO_4) 11.29 % H_2O; ber. 10.07. WERNER.

2. ***Bromid.*** $[Co\,en_2(OH_2)_2]Br_3,2H_2O$. — 1. Man versetzt eine konz. wss. Lsg. des Transhydroxoaquobromids (A, II, $a^3\beta$, 3) unter guter Kühlung mit bei 0° gesättigter HBr. Aus 5 g Hydroxobromid 4 g Diaquobromid. — 2. Ursprüngliches, umständlicheres Verfahren: Man verreibt 3 g Transdinitritorhodanid, dessen Darst. weiter oben (A, I, $g'\beta$, 1) angegeben worden ist, mit 5 ccm konz. HBr. Ausbeute 2.8 g. Durch Umfällen mit HBr gereinigt. — Glänzende, blaßviolettbraune, langgestreckte Blättchen, die durch A. matt werden und ihre Farbe nach graubraun ändern. Ll. in H_2O mit dunkelbraunroter Farbe und deutlich saurer Rk. — Das lufttrockene Salz verliert über H_2SO_4 2 Mol. H_2O. (Gef. 8.22 %; ber. 7.33). WERNER.

Ueber H_2SO_4	Berechnet.	WERNER. Gefunden (2).
Co	12.96	12.91
Br	52.70	52.17
N	12.33	12.44

g^2) Diaquodipyridindiamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)_2]X_3$.

Allgemeines. — Entstehen durch Einw. von Mineralsäuren auf die Hydroxoverbindungen $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)(OH)]X_2$, indem zu 1 Mol. 1 Aeq. Säure addiert wird. Sie zeigen, wie alle Aquosalze, saure Rk., indem in wss. Lsg. Hydrolyse unter Bd. von Hydroxosalzen eintritt. WERNER (1907).

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)_2](NO_3)_3,2H_2O$. — 1. Man fällt eine gesättigte, abgekühlte, wss. Lsg. des Chlorids 4) mit konz. HNO_3, saugt nach

20 Min. ab und fällt noch einmal um. — 2. Nach (1) durch NH_4NO_3. — Rote Kristalle, ziemlich wl. in Wasser. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 478).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.		
			(1)	(2)
Co	11.60	11.75	12.00	12.03
N	19.32	19.60	20.10	19.26
C	23.60	24.00		
H	4.75	4.52		

2. *Sulfat.* $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)_2]_2(SO_4)_3,2H_2SO_4$. — 1. Man versetzt das Chlorid 4) mit einer zur Lsg. nicht genügenden Menge W., läßt unter Kühlung konz. H_2SO_4 zutropfen, filtriert nach 20 Min. den Nd. ab und wäscht mit A. und Ae. — 2. Entsteht auch aus konz. wss. Lsg. des Chlorids 4) mit konz. H_2SO_4. — Blättrige braunviolette Kristalle. L. in H_2O mit rötlicher Farbe und stark saurer Reaktion. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	11.15	10.84	
S	15.15	15.24	15.15
N	10.62	10.34	

3. *Dithionat.* $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)_2]_2(S_2O_6)_3,2H_2O$. — Aus dem Chlorid 4) durch $Na_2S_2O_6$. — Braunes Kristallpulver; wl. in W. mit schwach saurer Reaktion. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	10.83	11.13
S	17.63	17.88
N	10.3	9.7

4. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)_2]Cl_3,2H_2O$. — 1. Man verreibt 14 g $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)(OH)]Cl_2$ (A, II, a[4], 3) mit der gleichen Menge konz. HCl, bis ein gleichmäßig grauer Brei entstanden ist, preßt ihn auf Thon ab, löst in 55 ccm W., kühlt die Lsg. ab und versetzt sie allmählich, bis zur beginnenden Kristallisation, mit HCl. Nach 20 Minuten filtriert man ab und erhält so ein graues kristallinisches Pulver. — 2. Gibt man zur eisgekühlten Lsg. mehr HCl, so entstehen flächenreiche, etwas gestreckte, derbe, harte und spröde Kristalle von schokoladenbrauner, im durchfallenden Licht rubinroter Farbe. — 3. Durch Fällen der Mutterlaugen mit noch mehr HCl erhält man grünlich bis bräunlichgraue, flache Prismen. — Beim Stehen über H_2SO_4 Verlust der beiden extraradikalen Mol. H_2O; der Rückstand ist aschgrau und löst sich mit derselben Farbe in W. wie das wasserreichere Salz. Bei 60° bildet sich $[CoPy_2(NH_3)_2Cl_2]Cl$ (A, III, e[2], 2); das auch beim Erwärmen der festen Verb. mit konz. HCl auf 60° bis 70° entsteht. Erhitzt man aber die wss. Lsg. mit wenig konz. HCl, so tritt unter Entw. von Cl Reduktion zu Kobaltosalz ein (wie bei den Dichlorotetrapyridinsalzen (A, III, f). Ll. in W. mit bräunlichroter Farbe und stark saurer Reaktion. WERNER (*a. a. O.*, 475).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.			
		Nach (1)	(2)		(3)
Co	13.17	13.75	13.75	13.70	13.60
Cl	24.79			24.80	24.78
N	13.08			12.85	
H_2O	8.39			9.00	

5. *Bromid.* $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)_2]Br_3,2H_2O$. — $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)(OH)]Cl_2$ (A, II, a[3], 3) wird mit konz. HBr zu einem dünnen Brei verrieben. Nach 10 Min. preßt man die M. auf Thon ab, verreibt sie wiederum mit konz. HBr zu einem nicht zu dicken Brei, gibt dann unter Kühlung mit einer Kältemischung tropfenweise bis

zur Lsg. H_2O hinzu und fällt aus der Lsg. langsam mit dem gleichen Vol. konz. HBr das reine Bromid aus. Waschen mit Aceton. — Großkristallinisches, blättriges, gelbbraunes Pulver. Gibt mit wenig H_2O, auch schon mit A., Hydroxoaquosalz, löst sich in viel H_2O mit braunroter Farbe und stark saurer Reaktion. WERNER (*a. a. O.*, 487).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	10.47	10.38
Br	42.60	42.93
N	9.97	9.83

II. Verbindungen der CoA_5-Gruppe.

Verbindungen des Typus $[CoA_5\overset{I}{X}]X_2$.

Auf S. 354 ist vor Abschnitt a) einzuschalten:

a⁰) Hydroxopentamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_5(OH)]X_2$.

Allgemeines. — Entstehen nach WERNER (1907) durch Einw. von NH_3 auf die Aquopentamminsalze $[Co(NH_3)_5(OH_2)]X_3$, indem ein Mol. HX abgespalten wird; beim Behandeln mit Säuren gehen sie wieder rückwärts in die Aquopentammin-Verbb. über. — Das Dithionat der Reihe (s. a. Seite 343) ist schon im Jahre 1882 von JÖRGENSEN dargestellt, aber seiner Natur nach noch nicht völlig erkannt worden.

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_5(OH)](NO_3)_2,H_2O$. — 5 g $[Co(NH_3)_5(OH_2)](NO_3)_3$ (A, I, f, 2) werden in einem Erlenmeyerkolben mit 25 ccm konz. NH_3 übergossen, wobei sie sich zum größten Teil mit dunkelkarminroter Farbe auflösen. Die filtrierte Fl. wird auf kleiner Flamme eine Zeitlang erwärmt und dann mit 60 ccm sd. A. versetzt. Beim langsamen Abkühlen große karminrote Nadeln. Ausbeute 2.7 g. Zur Reinigung werden 12 g Rohprod. in 50 ccm NH_3 aufgelöst und die filtrierte Lsg. mit 100 ccm A. und 50 ccm Ae. versetzt: blaurotes, aus feinen Nädelchen bestehendes Kristallpulver. Ausbeute 7 g. Dieses Prod. wird noch einmal in wenig konz. NH_3 aufgenommen; dann wird von etwas ungel. Pulver abfiltriert und zur Lsg. vorsichtig A. getropft bis zur beginnenden Kristallisation. Die beim Stehen abgeschiedenen Schuppen werden mit A. und Ae. gewaschen. — Violettrote Schuppen. Gewichtsverlust bei 80°: 5.64 %; ber. für 1 Mol. H_2O: 5.94 %. Ziemlich ll. in W. mit blauroter Farbe; die Lsg. reagiert alkalisch; aus $AgNO_3$-Lsg. wird aber kein Ag_2O abgeschieden. Aus NH_4-Salzen wird sofort NH_3 in Freiheit gesetzt, und es bilden sich Aquopentamminsalze. Beim Einleiten von CO_2 in die konz. wss. Lsg. bildet sich $[Co(NH_3)_5OCO_2H](NO_3)_2$ (A, II, n², 1). Ueberschichtet man mit Essigsäureanhydrid, so geht das Salz in $[Co(NH_3)_5OCOCH_3](NO_3)_2$ (A, II, n³, 1) über. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4104).

Lufttrocken.	Berechnet.	WERNER. Gefunden. (a)	(b)
Co	19.47	19.77	19.36
N	32.34	32.83	32.42

(a) Rohprodukt. (b) Gereinigtes Salz.

2. *Dithionat.* $[Co(NH_3)_5(OH)]S_2O_6,2H_2O$. — Man löst 1.5 g reines Chlorid 3) in 4 ccm konz. NH_3 und gibt zur filtrierten Lsg. eine konz. wss. Lsg. von $Na_2S_2O_6$. — Kurze Prismen und karminrote Blättchen, die zu großen federartigen Aggregaten vereinigt sind. Beim Umkristallisieren aus w. verd. NH_3 entstehen größer ausgebildete karminrote Prismen und Blätter. WERNER (*a. a. O.*, 4108).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	16.51	16.46
S	17.95	18.23
N	19.61	19.64
H_2O	10.08	10.08

3. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_5(OH)]Cl_2,H_2O$. — Man löst 10 g Aquopentamminchlorid (A, I, f, 15) in 30 ccm gewöhnlichem NH_3 und versetzt die filtrierte, einige Zeit erwärmte Lsg. mit 50 ccm A. Es scheidet sich ein Brei glänzender Schüppchen ab, der abgesaugt und mit A. und Ae. gewaschen wird. Ausbeute 8 g. Zur Reinigung löst man in wenig NH_3, filtriert, versetzt mit geringen Mengen A. bis zur Abscheidung eines Nd., versetzt das Filtrat mit dem gleichen Vol. A. und wäscht den Brei mit A. und Ae. — L. in W. blaurot, die wss. Lsg. reagiert alkalisch; löst sich auch in konz. NH_3. Mit NH_4Cl entsteht freies NH_3 und Aquopentamminchlorid. WERNER (*a. a. O.*, 4106).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	23.59	23.45
Cl	28.35	28.23
N	28.01	27.80
H_2O	7.21	7.15

4. *Bromid.* $[Co(NH_3)_5(OH)]Br_2,H_2O$. — Man überschichtet 10 g Aquopentamminbromid (A, I, f, 19) mit 70 ccm NH_3, filtriert, erwärmt die Lsg. und versetzt sie mit 150 ccm A. und 25 ccm Ae. Der blaßviolette amorphe flockige Nd. (Ausbeute 7.5 g) wird zweimal aus ammoniakalischer Lsg. mit A. und Ae. umgefällt. — Blaßbläulichrotes Pulver; ll. in W. mit blauroter Farbe und alkalischer Reaktion. WERNER (*a. a. O.*, 4107).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	17.41	17.48	
Br	47.20	47.54	
N	20.66	20.30	20.45
H_2O	5.31	5.52	

5. *Jodid.* $[Co(NH_3)_5(OH)]J_2$. — Man löst reines Hydroxopentamminchlorid (A, II, a^1, 3) in konz. NH_3 und gibt zur Lsg. festes KJ. Sofortige Abscheidung eines violetten Kristallpulvers, das mit A. und Ae. gewaschen wird. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	14.21	14.57
J	61.18	60.80
N	16.88	16.02

a^{00}) Hydroxoaquotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4(OH_2)(OH)]X_2$.

Allgemeines. — Entstehen unter Abspaltung eines Mol. Säure durch Einw. von NH_3 oder Pyridin auf die Diaquotetramminsalze $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]X_3$. Beim Behandeln mit Säuren gehen sie wieder rückwärts in die Diaquosalze über. WERNER (1907). — Das Sulfat der Reihe ist schon von JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **16**, (1898) 184; vgl. ds. Handb., S. 351) beschrieben worden, der ihm aber die Konstitutionsformel $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2](OH)(SO_4)$ zuerteilte.

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(OH)](NO_3)_2$. — Man sättigt eine konz. wss. Lsg. des Bromids 5) mit $NaNO_3$; es scheidet sich dann bald ein rotvioletter, kleinblättriger Kristallbrei ab, den man sofort abfiltriert, da die Kristalle sonst bald wieder in Lsg. gehen. Aus der Mutterlauge erhält man nach längerem Stehen braunschwarzes Dodekamminhexoltetrakobaltnitrat (B, a, 1). WERNER (*a. a. O.*, 4116).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	20.62	20.85
N	29.45	29.29

2. *Sulfat.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(OH)]SO_4,H_2O$. — 1. Man trägt in eine konz. wss. Lsg. des Bromids 5) solange Na_2SO_4 in kleinen Portionen ein, bis die Abscheidung von violetten Blättchen beginnt. Nach kurzer Zeit ist die Lsg. zu einem Kristallbrei erstarrt. Waschen des Nd. mit H_2O, A. und Ae. — 2. Man löst 20 g Diaquotetramminsulfat (A, I, g, 1) unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure in 225 ccm w. W. und gibt nach dem Abkühlen unter stetem Rühren tropfenweise Pyridin hinzu. Jeder Tropfen Pyridin erzeugt eine Fällung, die aber beim Umrühren so lange wieder verschwindet, bis genügend Pyridin zugegeben ist; dann versetzt man die Lsg. noch mit einem kleinen Ueberschuß von Pyridin. Ausbeute 15 g. — Prachtvoll glänzende hellviolette kleine Blättchen. Swl. in W. mit roter Farbe und schwach alkal. Rk. Stimmt in allen Eigenschaften mit dem Jörgensen'schen Salz (S. 315) überein. Werner.

	Berechnet.	Werner. Gefunden. (1)
Co	21.38	21.62
SO_4	35.50	35.30

3. *Dithionat.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(OH)]S_2O_6,H_2O$. — Man löst das Bromid 5) in der gerade ausreichenden Menge W. und trägt so lange langsam fein gepulvertes $Na_2S_2O_6$ ein, bis es sich nicht mehr auflöst. Waschen des Nd. mit W., A. und Ae. — Violette Blätter, wl. in Wasser. Werner (*a. a. O.*, 4115).

	Berechnet.	Werner. Gefunden.
Co	17.35	17.45
N	16.51	16.58

4. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(OH)]Cl_2$. — Rohes Salz: Diaquotetramminchlorid (A, I, g, 5) wird mit soviel konz. NH_3 zu einem dicken Brei verrieben, daß noch deutlicher Geruch nach NH_3 wahrzunehmen ist. Hierauf mischt man mit A., saugt ab und wäscht mit A. und Ae. — Reines Salz: Man übergießt 1 g Diaquotetramminchlorid (A, I, g, 5) mit 4 ccm konz. NH_3 und setzt zu der tiefviolettroten Lsg. unter stetem Rühren so lange tropfenweise A. hinzu, bis sich ein bleibender kristallinischer Nd. gebildet hat. Durch Zusatz von etwas mehr A. wird die Kristallisation vollständig. — Violettrot. Beim Einleiten von CO_2 in die gesättigte wss. Lsg. von 4) erhält man einen Nd. von Chloroaquotetramminchlorid (A, II, h, 4); die Mutterlauge enthält Karbonatotetramminchlorid (A, III, a a, 5). Die wss. Lsg. reagiert ausgesprochen alkalisch, gibt aber mit $AgNO_3$-Lsg. kein Ag_2O; aus NH_4-Salzen wird NH_3 in Freiheit gesetzt. Werner (*a. a. O.*, 4115). [Analysen liegen nicht vor.]

5. *Bromid.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(OH)]Br_2$. — Man löst das rohe Chlorid 4) in der gerade ausreichenden Menge W. und versetzt die schnell filtrierte Lsg. bis zur Sättigung mit festem KBr. — Großkristallinischer karminroter Nd., der abfiltriert und mit A. und Ae. gewaschen wird. Werner (*a. a. O.*, 4115).

	Berechnet.	Werner. Gefunden.
Co	18.32	18.52
Br	49.65	49.56
N	17.45	17.65

a⁰⁰⁰) Hydroxoaquodiäthylendiaminkobaltisalze. $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]X_2$.

Allgemeines. — Existieren wie die entsprechenden Diaquodiäthylendiaminsalze in zwei stereoisomeren Reihen, indem jedesmal einer bestimmten

Diaquosalzreihe eine bestimmte Hydroxoaquosalzreihe zugeordnet ist. Wir haben hier die reversiblen Beziehungen:

$$\text{Cissalze}\quad \left[{}^{\text{en}}_{\text{en}}\text{Co}^{\text{OH}_2}_{\text{OH}_2}\right]X_3 \rightleftarrows \left[{}^{\text{en}}_{\text{en}}\text{Co}^{\text{OH}}_{\text{OH}_2}\right]X_2 + HX$$

Leuchtendrot. Bläulichrot.

$$\text{Transsalze}\quad \left[{}^{\text{en}}_{H_2O}\text{Co}^{\text{OH}_2}_{\text{en}}\right]X_3 \rightleftarrows \left[{}^{\text{en}}_{H_2O}\text{Co}^{\text{OH}}_{\text{en}}\right]X_2 + HX$$

Blaßviolettbraun. Blaßbläulichrot.

α) *Cisreihe* (1.2 Salze).

1. *Dithionat.* $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. — Man dampft eine Lsg. von 8 g $[Co\,en_2(NO_3)_2]NO_3$ (A, III, c[1], 1) in 50 ccm W. nach längerem Kochen auf dem Wasserbad zur Sirupdicke ein, löst den Rückstand in 30 ccm W. und versetzt die Lsg. mit 5 ccm Pyridin und 20 ccm einer bei gewöhnlicher Temp. gesättigten Lsg. von $Na_2S_2O_6$. Die abgeschiedenen Kristalle werden abfiltriert, mit W., A., und Ae. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 4 g. Auf Zusatz von festem $Na_2S_2O_6$ zur Mutterlauge erhält man weitere 3.5 g. — Schwach glänzende, violettrote Nadeln. Fast unl. in W., ll. in verd. Essigsäure und verd. KOH. Werner (*Ber.* **40**, (1907) 284).

	Berechnet.	Werner. Gefunden.
Co	15.76	15.69
S	17.15	17.08
N	15.00	15.29

2. *Chlorid.* $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Cl_2,H_2O$. — Versetzt man eine Lsg. von 4 g $[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3,2H_2O$ (A, I, g[1] α, 1) in 5 ccm W. mit 10 ccm Pyridin, so scheidet sich das Hydroxochlorid als dunkelrote, halbfeste, bald kristallinisch werdende M. ab. Man setzt noch 5 ccm Pyridin hinzu, läßt einige Zeit stehen, saugt den Nd. ab und fällt dann die wss. Lsg. desselben nochmals mit Pyridin (z. B. 2.5 g in 6 ccm H_2O mit 3 g Py). Waschen des Salzes mit A. und Ae. Ausbeute 1.8 g. — Weiches, bräunlichrotes, fein kristallinisches Pulver. Bei 115° Zers. unter B. von $[Co\,en_3]Cl_3$ und einer komplexen braunen Verb. Ll. in W. mit tiefroter Farbe. Aus der wss. Lsg. fallen mit KBr und KJ die betreffenden Hydroxosalze aus. Beim Verreiben des Salzes mit HCl wird das Cis-Diaquochlorid zurückgebildet. Werner (*a. a. O.*, 281).

	Berechnet.	Werner. Gefunden.	
Co	19.52	19.31	19.26
Cl	23.45	23.08	23.54
N	18.58	18.63	18.54

3. *Bromid.* $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2,H_2O$. — 1. Aus $[Co\,en_2(OH_2)_2]Br_3$ (A, I, g[1] α, 2) analog wie 2). Auch durch tropfenweisen Zusatz der Lsg. von 1 Mol. KOH zu einer konz. wss. Lsg. des Cisdiaquobromids. — 2. Man überschichtet 25 g säurefreies Transdichlorodiäthylendiaminchlorid (Praseochlorid) (A, III, e β, 3) mit 50 ccm W. und gibt unter Kühlung eine konz. wss. Lsg. von 12 g KOH hinzu. Die Lsg. wird hierbei tiefblaurot, während sich das grüne Salz vollständig auflöst. Nach 20 bis 30 Min. filtriert man, kühlt das Filtrat mit Eis-NaCl-Mischung ab und setzt langsam bis zur fast neutralen Rk. abgekühlte HBr hinzu (etwa 26 ccm, D. 1.49). Nach 10 Min. saugt man den Nd. ab und wäscht ihn mit A. und Ae. Ausbeute 25 g. — 3. Aus Cis-dichlorodiäthylendiaminchlorid (Violeochlorid) (A, III, e α, 3) wie bei (2). — Kristallinisches hellrotes Pulver mit schwach bläulichem Stich. Bei 115° Zers. Beim Ver-

reiben mit konz. Halogenwasserstoffsäuren entstehen Cisdiaquodiäthylendiaminsalze. Viel schwerer l. in W. als 2); durch KBr ausgesalzen. KJ fällt 4), $AgNO_3$ gibt nur AgBr, dem kein Ag_2O beigemengt ist. Erwärmt man die wss. Lsg., so bilden sich das Luteobromid (A, I, d, 8) und das komplexe Salz (B, a^1, 3). WERNER (*a. a. O.*, 282).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	15.05	15.00	14.98
Br	40.77	40.57	40.59
N	14.29	14.54	14.27

4. *Jodid.* $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]J_2,H_2O$. — 5 g $[Co\,en_2(OH_2)_2]Br_3$ (A, I, $g^1\alpha$, 2) werden mit 1 g Pyridin und soviel feingepulvertem KJ versetzt, daß die Abscheidung des Hydroxojodids beginnt. Nachdem diese beendet ist, trennt man den Nd. von der noch stark gefärbten Mutterlauge, löst ihn in wenig lauwarmem W. und kühlt die Lsg. mit Eis ab. Abscheidung kleiner, braunroter Nadeln, die mit A. und Ae. gewaschen werden. Ausbeute 2 g. WERNER (*a. a. O.*, 283).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	12.30	12.25	12.16
J	52.22	52.37	52.40
N	11.55	11.48	11.66

β) *Transreihe* (1.6 Salze).

1. *Dithionat.* $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. — Man fällt zunächst aus einer Lsg. von 3 g Transsalz $[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$ (A, I, $g^1\beta$, 1) in 10 ccm W. durch Zusatz von 5 ccm Pyridin $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Cl_2$ aus, löst das Hydroxochlorid in 10 ccm W. und gibt zur Lsg. 15 ccm gesättigtes wss. $Na_2S_2O_6$. Das auskristallisierte Dithionat wird mit A. und Ae. gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 1.5 g. Aus der Mutterlauge durch festes $Na_2S_2O_6$ noch 1.2 g. — Silberglänzende, blaßrötlich-lilafarbene Nadeln, wl. in W. (schwach blaurot); ll. in verd. Essigsäure mit brauner, ll. in KOH mit blauroter Farbe. WERNER (*a. a. O.*, 287).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	15.76	15.79
S	17.65	17.66
N	15.00	15.39

2. *Chlorid.* $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Cl_2$. — 1. Man fällt eine Lsg. von 4 g Transsalz $[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$ (A, I, $g^1\beta$, 1) mit 8 ccm Pyridin. Ausbeute 1.8. g. Das Rohprod. löst man in 10 ccm W. und fällt die Lsg. mit RbCl: 0.6 g reine Verb. — 2. Am einfachsten aus mäßig konz. wss. Lsg. von A, I, $g^1\beta$, 1) durch 1 Mol. KOH (in konz. wss. Lsg.). — Perlmutterglänzende blaßbläulichrote Blättchen. Ziemlich ll. in W. bläulichrot, auf Zusatz von Essigsäure braunrot. Festes KBr fällt aus der essigsauren Lsg. A, II, $a^3\beta$, 3), KJ das entsprechende Jodid aus. Sll. in verd. KOH mit intensiv blauroter Farbe. Auf Zusatz von $AgNO_3$ zur wss. Lsg. fällt reines AgCl aus, dem kein Ag_2O beigemengt ist. WERNER (*a. a. O.*, 284).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	20.54	20.83
Cl	24.69	23.97
N	19.58	20.05

3. *Bromid.* $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2$. — 1. Man kocht 25 g Cissalz $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]Br_2,H_2O$ (A, II, $a^3\alpha$, 3) 2 Min. lang mit 60 ccm W. und

6 ccm KOH (1 : 1), filtriert, kühlt die Lsg. mit einer Kältemischung ab und fällt mit HBr. Aus der Mutterlauge lassen sich noch kleine Mengen durch Zusatz von KBr gewinnen. Ausbeute 19 g. — 2. Aus dem Transsalz $[Co\,en_2(OH_2)_2]Br_3$ (A, I, $g^1\beta$, 2) durch Zusatz von Pyridin oder KOH zur wss. Lsg. — Große, zarte, blaßbläulichrote Blätter. Weniger ll. in W. als 2), daher mit KBr umfällbar. Farbe der wss. Lsg. bläulichrot, nach Zusatz von Essigsäure rotbraun. In essigsaurem W. viel leichter l. als in W.; ll. in KOH (mit blauroter Farbe). Die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ reines AgBr, dem kein Ag_2O beigemengt ist. — Mol. Gew. in wss. Lsg.: gef. 139; ber. für $^1/_3$ Mol. 125. WERNER (*a. a. O.*, 285).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	15.77	15.33
Br	42.74	42.41
N	15.01	14.99

4. *Jodid.* $[Co\,en_2(OH_2)(OH)]J_2$. — Man versetzt eine Lsg. von 4 g Transsalz $[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3$ (A, I, $g^1\beta$, 1) in 30 ccm W. nach und nach mit konz. KOH, bis Umschlag nach blaurot eintritt und gibt dann konz. wss. KJ hinzu. Ausscheidung des roten Jodids in perlmutterglänzenden, rötlich-chamoisfarbenen Blättchen, die in stark essigsäurehaltigem W. aufgenommen und mit konz. wss. KJ umgefällt werden. — Rotbraune, schwere, glänzende Blättchen. Swl. in W. mit blauroter Farbe; auch wl. in essigsäurehaltigem W. blaßbraun; sll. in Alkali intensiv blaurot. WERNER (*a. a. O.*, 286).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	12.82	13.00	13.15
J	54.2	51.3	

a^{0000}) Hydroxoaquodipyridindiamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)(OH)]X_2$.

Allgemeines. — Das Chlorid entsteht durch Einw. von Pyridin und KCl auf das Dichlorodiaquodiamminchlorid $[Co(NH_3)_2(OH_2)_2Cl_2]Cl$; es läßt sich leicht in die übrigen Salze der Reihe überführen. Die Hydroxosalze stehen mit den Diaquodipyridindiamminsalzen $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)_2]X_3$ in reversibler genetischer Beziehung. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 472).

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)(OH)](NO_3)_2$. — Man versetzt eine Lsg. von 3 g der Verb. 3) in 24 ccm 10%iger Essigsäure mit dem gleichen Vol. gesättigter Lsg. von $NaNO_3$, filtriert nach 10 Min. und wäscht mit A. und Ae. — Bläulich-blaßrote Nadeln. Ziemlich wl. in W. mit schwach alkal. Reaktion. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	14.38	14.2
N	20.4	20.6

2. *Dithionat.* $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)(OH)]S_2O_6$. — Durch Fällen einer essigsauren Lsg. von 3) mit wss. $Na_2S_2O_6$. — Großblättrige, metallglänzende, rötlichbraune Kristalle. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	13.2	13.2
S	14.4	14.7
N	12.6	12.6

3. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)(OH)]Cl_2$. — Man löst 30 g KCl in 95 ccm W. von etwa 10°, setzt 12 bis 14 g Pyridin hinzu, kühlt mit Eis

und trägt nach und nach 20 g fein gepulvertes Dichlorodiaquodiamminchlorid (A, III, i, 3) ein. Der Nd. wird nach 20 Min. abgetrennt. Ausbeute etwa 14 g mit KCl verunreinigtes Rohprodukt: 2 g werden in 16 g 10 %iger Essigsäure gelöst und nach dem Filtrieren mit 1/2 Vol. kalt gesättigter Lsg. von KCl versetzt. Langsame Abscheidung. — Blaßrotes, schwach perlmutterglänzendes, kleinblättriges Kristallpulver; trocken vollständig haltbar. Ll. in W. mit bräunlichroter Farbe und schwach alkal. Rk.; binnen kurzem Zers. Viel leichter l. in essigsaurem W. Aus der essigsauren Lsg. fällen KBr, $NaNO_3$, KSCN, $Na_2S_2O_6$ die entsprechenden Hydroxosalze. Auf Zusatz eines Gemenges von $NaNO_2$ (oder KNO_2) und KBr kristallisiert unter bestimmten Bedingungen gelbrotes Dinitritobromid (A, III, b^2, 3) aus. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	16.5	16.4
Cl	19.9	20.1

4. *Bromid.* $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)(OH)]Br_2$. — 1. Man gibt zu einer filtrierten Lsg. von 3 g des rohen Salzes 3) in 24 g 10 % ig. Essigsäure eine Lsg. von 2 g KBr in 10 ccm W. Waschen des Nd. mit A. und Ae. — 2. Man versetzt in gesättigter wss. Lsg. 2 g Diaquodipyridindiamminchlorid (A, I, g^2, 4) mit KBr. Waschen des Nd. mit A. und Ae. Die Mutterlauge gibt nach 2 Stdn. noch mehr Salz. — 3. Aus Diaquodipyridindiamminbromid (A, I, g^2, 5) durch H_2O oder A., oder durch Fällen seiner wss. Lsg. mit wenig (!) HBr. — Violettrote kleine Kristalle. Wl. in W.; die Lsg. reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	13.3	13.58
Br	36.0	37.2
N	12.6	12.3

5. *Rhodanid.* $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)(OH)](SCN)_2$. — Aus Verb. 3) in essigsaurer Lsg. mit wss. KSCN. — Flache violettbraune Nadeln; wl. in Wasser. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	14.6	14.40	14.40
N	20.95	20.8	

c) Nitroaquotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)]X_2$.

Auf S. 361 ist hinter Z. 2 v. o. einzufügen:

Allgemeines. — WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4126) hat gefunden, daß das JÖRGENSEN'sche Chlorid und Bromid (vgl. S. 361 u. 362) Esohydrate des Chloronitrochlorids bzw. Bromonitrobromids: $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Cl,H_2O$ und $[Co(NH_3)_4(NO_2)Br]Br,H_2O$ sind. Die wirklichen Aquonitrohalogenide, die mit den JÖRGENSEN'schen Salzen isomer sind, erhält WERNER durch Einw. von HCl bzw. HBr auf die anomalen halogenwasserstoffsauren Salze der Hydroxonitrokobaltisalze $[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]X$ (s. a. die Einleitung zu den Hydroxonitrosalzen). Das neue gelbe Bromid lagert sich beim Aufbewahren in das rote JÖRGENSEN'sche Salz um.

2. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)](NO_3)_2$. — Zu S. 361, hinter Z. 8 v. o. — Gesättigte wss. Lsg. des Hydroxonitronitrats (A, III, a^1, 1) wird mit festem NH_4NO_3 versetzt. Abscheidung eines gelbbraunen kristallinischen Nd., der zweimal mit NH_4NO_3 umgefällt wird. Identisch mit dem JÖRGENSEN'schen Salz. WERNER.

Zu S. 361, Z. 10 v. o. — Die wss. Lsg. reagiert sauer. WERNER.
Zu S. 361, hinter Z. 15 v. o. einzufügen. — Gef. 18.74% Co (ber. 18.8). WERNER.

3. *Sulfat.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)](SO_4)$. — Zu S. 361, Z. 17 v. o. — Man gibt zu einer Lsg. von Hydroxonitronitrat (A, III, a[1], 1) in 20 ccm W. festes $(NH_4)_2SO_4$. Ausscheidung eines wl. gelben Nd. Ausbeute 1 g. Identisch mit dem JÖRGENSEN'schen Sulfat. WERNER.

Auf S. 361 ist hinter 3) einzufügen:

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	20.63	20.77
SO_4	33.58	33.38
N	24.54	24.43

Auf S. 361 ist hinter 4) einzufügen:

4a. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)]Cl_2$. — Das unter 4) angeführte Chlorid ist in Wirklichkeit Chloronitrochlorid. — Das anomale Chlorid $\{[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]Cl\}_2HCl$ (A, III, a[1], 3) ($^1/_4$ g) wird in einer kleinen Schale unter Eiskühlung tropfenweise mit konz. HCl versetzt, bis die M. ganz von HCl durchtränkt ist. Nach kurzem Verreiben wird das Prod. auf Thon abgepreßt, mit abs. A. mehrfach durchfeuchtet und dann gehörig mit A. und Ae. gewaschen. — Gelbes Kristallpulver. L. in W. mit stark saurer Reaktion. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	22.52	22.66
Cl	27.07	26.90
N	26.80	26.40

Auf S. 362 ist hinter 8) einzufügen:

8a. *Bromid.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)]Br_2$. — Das unter 8) angeführte Bromid ist in Wirklichkeit Bromonitrobromid $[Co(NH_3)_4(NO_2)Br]Br,H_2O$. — Darst. analog 4a). — Gelbes kristallinisches Pulver, welches sich bald unter B. des Bromonitrobromids $[Co(NH_3)_4(NO_2)Br]Br_2,H_2O$ (von JÖRGENSEN irrtümlich für Aquonitrobromid gehalten) rötlich färbt. Fast momentan erfolgt diese Isomerisation, wenn man das gelbe Salz mit wenig W. verreibt. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	16.81	16.96
Br	45.56	45.20
N	20.00	20.17

Auf S. 387 ist hinter Abschnitt n) einzufügen:

n[1]) Jodopentamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_5J]X_2$.

Allgemeines. — SAND u. BÖKMAN (*Ber.* 40, (1907) 4497) haben eine Reihe grüner, vermeintlich hochkomplexer jodhaltiger Kobaltisalze durch Einw. von Jod auf die schwarzen Nitrosopentamminsalze erhalten. Sie sind nach WERNER (*Ber.* 41, (1908) 3009) ein Gemenge von viel Jodopentamminnitrat und wenig Xanthonitrat (Nitropentamminnitrat). WERNER gelangt dadurch zu analysenreinen Jodopentamminsalzen, daß er das rohe Nitrat zunächst in das fast unl. Bichromat der Reihe überführt und letzteres dann weiter umsetzt. Das Jodid der Reihe entsteht auch durch Entwässern des Aquopentamminjodids und ist so leicht zugänglich. — Die Jodopentamminsalze sind grün (während die Chloropentamminsalze purpurfarben und die Bromopentamminsalze blauviolett sind) und gehen in wss. Lsg. allmählich in Aquosalze über.

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_5J](NO_3)_2$. — 1. Man leitet in eine ammoniakalische Lsg. von $Co(NO_3)_2$ unter guter Kühlung NO ein, bis sich reichliche Mengen von glänzend schwarzem Nitrosopentamminnitrat abgeschieden haben, wäscht die Kristalle mit konz. NH_3 und trocknet sie einige Minuten auf Thon im KOH-Exsikkator, verreibt mit alkoh. Jod-Lsg. und vervollständigt die Jodierung, die schon in der Kälte eintritt, durch kurzes Digerieren am Rückflußkühler. Die grüne Verb. wird gewaschen, getrocknet und zweimal mit 20 %iger HNO_3 aufgekocht; es bleibt ein blaßgrüner wl. Rückstand, der nach dem Waschen mit HNO_3, A. und Ae. 12 Stdn. in der Luftleere über H_2SO_4 getrocknet wird. SAND u. BÖKMAN (*Ber.* **40**, (1907) 4497). Dieses blaßgrüne Nitrat ist nach WERNER ein Gemenge von wenig Nitropentamminnitrat (A, II, a, 4) und viel $[Co(NH_3)_5J](NO_3)_2$. Durch Ausziehen von 200 g Rohprod. mit einem Gemisch von 1200 ccm h. H_2O und 140 ccm konz. Essigsäure erhält man eine braunrote Lsg., aus der Nitropentamminnitrat isoliert werden kann. Zur *Reindarst.* von 1) werden 300 g Rohprodukt in Portionen zu 50 g mit je 150 ccm konz. HNO_3 zweimal gut verrieben, dann scharf abgesaugt, mit k. H_2O, A. und Ae. gut gewaschen und nunmehr fraktionsweise mit k. H_2O ausgezogen; die Lsgg. werden mit HNO_3 gefällt. Es entstehen 39 Fraktionen; Fraktionen 1 bis 4 sind rotgelb, 5 bis 13 schmutzig braungelb, 14 bis 39 grün. Eine völlige Reinigung ist so nicht zu erzielen, wohl aber auf folgendem Wege: Sämtliche grüne Nitratfraktionen (22 g) werden vereinigt und mit 30 g $K_2Cr_2O_7$ und etwas H_2O zu einem dünnen Brei verrieben. Das entstandene braungrüne Bichromat wird abgesaugt, so lange mit W. gewaschen, wie das Waschwasser noch gelb gefärbt ist und durch zweimaliges Verreiben mit festem NH_4Cl und etwas W. in Chlorid übergeführt, welches in k. W. aufgenommen und durch $K_2Cr_2O_7$ wieder in Bichromat verwandelt wird. Dieser Prozeß wird noch dreimal wiederholt, und schließlich das Bichromat durch zweimaliges Verreiben mit NH_4NO_3 und H_2O in Nitrat übergeführt, welches so lange mit k. W. gewaschen wird, bis das Filtrat grün abläuft. Es entstehen so 15 g Nitrat als mattgrünes Pulver. 5 g dieses Nitrats werden in wss. Lsg. mit konz. HNO_3 umgefällt; Waschen der ausgeschiedenen Kristalle mit k. H_2O, A. und Ae. — 2. Man erwärmt 65 g Aquopentamminjodid (A, I, f, 22) 10 Stdn. im Trockenschrank auf 60° bis 80°, verreibt die schwarzviolette M. mit 50 g NH_4NO_3 und 200 ccm W., saugt ab, verreibt den Rückstand noch einmal mit NH_4NO_3 und W., saugt wieder ab und wäscht so lange mit W., bis das Filtrat nicht mehr von unverändertem Aquosalz gelb gefärbt ist. Umfällen des Rohprod. (50 g) aus wss. Lsg. mit konz. HNO_3. — Feinkristallinisches mattgrünes Pulver, swl. in H_2O mit grüner Farbe. WERNER (*Ber.* 41, (1908) 3010, 3014).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden. Nach (1)	(2)
Co	14.94	14.93	15.05
J	32.15	31.53	31.81
N	24.81	25.11	25.11

2. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_5J]Cl_2$. — 5 g der Verb. 1) werden mit 10 g NH_4Cl und 25 ccm W. verrieben; das abgesaugte Prod. wird noch einmal ebenso behandelt. Umfällen des Rohprodukts aus k. wss. Lsg. unter Kühlung mit konz. HCl; Waschen mit A. und Ae. — Dunkelgrün, kristallinisch; u. Mk. derbe, körnige Kristalle. Am leichtesten l. in W. von den dargestellten Salzen der Reihe. Die grüne wss. Lsg. gibt Fällungen mit HNO_3, HBr, $K_2Cr_2O_7$, K_2CrO_4 und KJ. — WERNER (*a. a. O.*, 3013).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	17.22	17.21
Cl	20.65	20.68
J	37.20	37.17
N	20.45	20.75

3. *Bromid.* $[Co(NH_3)_5J]Br_2$. — Man verreibt das Nitrat (A, II, n[1], 1) zweimal mit NH_4Br und etwas W., löst in W. und fällt die Lsg. mit konz. HBr. — Fein kristallinisches gelbgrünes Pulver. Viel schwerer l. in W. als 2) mit grüner Farbe. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	13.68	13.86
Br	37.20	36.90
J	29.50	29.51
N	16.25	16.44

4. *Jodid.* $[Co(NH_3)_5J]J_2$. — 5 g der Verb. 1) werden zweimal mit KJ und wenig W. verrieben; das rohe Jodid wird dann aus k. wss. Lsg. durch KJ umgefällt. — Kleinkristallinisch, olivengrün; wl. in W. mit grüner Farbe. WERNER (*a. a. O.*, 3014).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	11.24	11.27
J	72.70	72.48
N	13.32	13.54

5. *Bichromat.* $[Co(NH_3)_5J]Cr_2O_7$. — 5 g der Verb. 1) werden zweimal mit $K_2Cr_2O_7$ und etwas W. verrieben; Umfällen aus wss. Lsg. mit $K_2Cr_2O_7$; Waschen mit H_2O, A. und Ae. — Braunes kristallinisches Pulver; u. Mk. kleine prismatische Kriställchen; wl. in H_2O. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	12 10	12.05
J	26.10	25.64
Cr	21.40	20.63
N	14.36	14.53

n[2]) Bikarbonatopentamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_5(O.CO_2H)]X_2$.

Allgemeines. — Entstehen bei der Einw. von CO_2 auf die Hydroxopentamminsalze, indem sich einfach CO_2 zwischen O und H der OH-Gruppe einschiebt: $[Co(NH_3)_5(OH)]X_2 + CO_2 \rightarrow [Co(NH_3)_5(O.CO_2H)]X_2$. NH_3 führt unter Entziehung von 1 Mol. HX in die von WERNER u. GOSLINGS (1903) beschriebenen Karbonatopentamminsalze $[Co(NH_3)_5(CO_3)]X$ über. Die wss. Lsg. reagiert stark alkalisch.

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_5(O.CO_2H)](NO_3)_2$. — Man leitet in die filtrierte Lsg. von 5 g Hydroxopentamminnitrat (A, II, a[1], 1) in 40 ccm W. 1 ½ Stdn. CO_2 ein. Es scheidet sich eine in W. ziemlich wl. hellrote Kristallmasse ab, die abgesaugt und mit A. und Ae. gewaschen wird. — Blaßkarminrot, kleinkristallinisch; vollkommen luftbeständig. Verhältnismäßig wl. in W. Erwärmt man die wss. Lsg., so entsteht in der Hauptsache unter Verlust von CO_2 Hydroxopentamminnitrat. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4108).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	17.92	18.02
CO_2	13 36	13.20
C	3.64	3.55
H	4.9	5.2
N	29.79	29.90

2. *Dithionat.* $[Co(NH_3)_5(O.CO_2H)]S_2O_6$. — Man löst 1 g Hydroxopentammindithionat (A, II, a[1], 2) unter schwachem Erwärmen in 35 ccm H_2O und leitet in die abgekühlte filtrierte Lsg. 3 Stdn. CO_2 ein. — Ziegelrotes Kristallpulver, welches mit A. und Ae. gewaschen wird. Ausbeute 0.7 g. Beim Aufbewahren beständig. WERNER (*a. a. O.*, 4110).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	16.15	15.94
S	17.55	17.87
C	3.28	3.10
H	4.42	5.00
N	19.18	19.23

3. *Bromid.* $[Co(NH_3)_5(O.CO_2H)]Br_2$. — Man leitet in eine filtrierte Lsg. von 4 g Hydroxopentamminbromid (A, II, a[1], 4) in 13 ccm W. CO_2 ein und wäscht den Nd. nach etwa 1 Stunde mit A. und Ae. Ausbeute 0.55 g. Lange feine violettrote Nädelchen. WERNER (*a. a. O.*, 4109).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	16.16	16.35	
Br	43.88	43.87	44.04

n[3]) Acetatopentamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_5(OCOCH_3)]X_2$.

Allgemeines. — Durch Acetylieren der Hydroxopentamminsalze mit Essigsäureanhydrid. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4111).

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_5(O.COCH_3)](NO_3)_2$. — Man verreibt 10 g Hydroxopentamminnitrat (A, II, a[1], 1) mit 40 ccm Essigsäureanhydrid zu einem Brei, saugt nach etwa 20 Min. ab, wäscht mit wenig W., dann mit A. und Ae., löst in 1200 ccm dest. W. von Zimmertemp., setzt etwas gesättigte Lsg. von $NaNO_3$ hinzu und wiederholt das Umfällen. Ausbeute 6.6 g. — Leuchtend karminrotes Kristallpulver. Ziemlich ll. in W.; wird aus der wss. Lsg. durch kleine Mengen eines Nitrats ausgesalzen; mit KJ entsteht Verb. 3); KBr und KCl fällen nicht. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	18.03	18.19	18.07
C	7.33	7.55	
H	5.54	5.84	
N	29.97	30.85	

2. *Platochloriddoppelsalz des Chlorids.* $[Co(NH_3)_5(O.COCH_3)](PtCl_4)$. — Eine filtrierte Lsg. von 1 g der Verb. 1) in 175 ccm W. wird mit wss. K_2PtCl_4 versetzt. Waschen der Fällung mit W., A. und Ae. Ausbeute 1.45 g. — Blaß bräunlichrote, stark glänzende Nadeln; unl. in Wasser. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	10.93	10.90
Pt	36.09	36.15
N	13.98	13.00

3. *Jodid.* $[Co(NH_3)_5(O.COCH_3)]J_2$. — Aus konz. wss. Lsg. von 1) (1.5 g in 175 ccm H_2O) mit konz. wss. Lsg. von KJ. — Nd. von gelbstichig karmoisinroten feinen Nädelchen. Ausbeute 1.55 g. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	12.91	13.02
J	55.56	55.22
N	15.32	15.40

n[4]) Propionatopentamminkobaltisalz. $[Co(NH_3)_5(O.COC_2H_5)]X_2$.

Nitrat. $[Co(NH_3)_5(O.COC_2H_5)](NO_3)_2$. — Man verreibt Hydroxopentamminnitrat (A, II, a[1], 1) mit Propionsäureanhydrid. Es bildet sich ein in H_2O sehr ll., blaßviolettes Pulver. Aus der wss. Lsg. desselben entsteht

mit $NaNO_3$ nur ein geringer Nd.; aus 1.1 g Rohprod. erhält man 0.1075 g umgefälltes Prod. Die schlechten Ausbeuten beruhen auf dem raschen Uebergang des Propionatosalzes in ein Aquosalz. Daher ist auch das Propionatosalz, wie der zu geringe Gehalt an C zeigt, immer mit etwas Aquosalz verunreinigt. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.			
Co	17.29	17.48	17.38		
C	10.55		8.94	9.06	9.64
H	5.91		5.96	5.97	5.88
N	28.74	28.95			

p) Isorhodanatopentamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_5(NCS)]X_2$.

4. *Sulfat.* $[Co(NH_3)_5(NCS)]SO_4,2H_2O$. — Zu S. 389, Z. 4 v. o. — Man löst Verb. 5) in essigsaurem W., filtriert, versetzt das Filtrat mit verd. H_2SO_4 und dampft auf dem Wasserbad zur Kristallisation ein. Nach 24 Stdn. filtriert man die Kristalle ab und kristallisiert sie aus h. essigsaurem W. um. — Schön metallglänzende gelbrote Blättchen, die über H_2SO_4 zu einem gelben Pulver verwittern. Durch Cl wird das Salz zum Hexamminchlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (A, I, a, 28) abgebaut; Beweis für das Vorhandensein des Isorhodanatorestes. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 773).

Wasserfrei	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	19.79	19.56	19.71
S	21.57	20.91	
N	28.18	27.91	28.02

5. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_5(NCS)]Cl_2$. — Man trägt in die Schmelze von 200 g NH_4SCN nach und nach 30 bis 40 g CoO ein, läßt etwas abkühlen, setzt NH_3 bis zur Rotfärbung und nach vollständigem Erkalten 1 l W. von 60° zu, filtriert und versetzt die prachtvoll rote Lsg. mit konz. HCl. Es scheidet sich ein rotes Rohprodukt ab. Durch Eindampfen der mit Essigsäure versetzten Mutterlauge kann man die Ausbeute vermehren. Ist infolge seiner geringen Neigung zur Kristallisation nur schwierig zu reinigen, läßt sich aber leicht in das reine Sulfat (siehe oben) überführen. WERNER.

Auf S. 390 ist hinter Abschnitt p) einzufügen:

p¹) Isorhodanatoaquotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NCS)]X_2$.

Allgemeines. — Schließen sich in der Konstitution eng an die Isorhodanatopentamminsalze $[Co(NH_3)_5(NCS)]X_2$ an. Das Chlorid wird durch Cl zum Chloropentamminchlorid $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ abgebaut, so daß wir es hier also mit „Isorhodanatosalzen“ (Co—NCS) zu tun haben. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 774).

1. *Nitrit.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NCS](NO_2)_2$. — Eine filtrierte Lsg. von 6 g des rohen Bromid (vgl. unter 3)) in 125 g W. wird bei Zimmertemp. mit einer konz. wss. Lsg. von $NaNO_2$ gefällt. Ausbeute 4 bis 4.5 g. — Dunkelbraunrotes Kristallpulver. Analysen liegen nicht vor; Ausgangsprod. zur Darst. der Isorhodanatonitrotetramminsalze (A, III, v¹). WERNER.

2. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NCS)](NO_3)_2$. — Man fällt eine Lsg. von 3) mit verd. HNO_3 und kristallisiert aus W. um. — Große dunkelrote Kristalle; im durchfallenden Licht glänzend rubinrot. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	18.04	18.06
S	9.78	9.85
N	29.96	30.03

3. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NCS]Cl_2$. — Man überschichtet 5 g Diaquotetramminsulfat (A, I, g, 1) und 5 g NH_4SCN mit 20 ccm essigsaurem W., erwärmt vorsichtig auf freier Flamme (so, daß kein NH_3 austritt!), bis eine schmutzig rotbraune Lsg. entstanden ist, filtriert, fällt mit KBr unreines rotbraunes Bromid, wäscht mit A. und Ae., löst in h. essigsaurem W., filtriert, läßt erkalten und fällt mit konz. HCl. Das Chlorid wird dann noch dreimal umgefällt. Große Verluste: aus 20 g Diaquosulfat 3.5 g reines Chlorid. — Mikrokristallinisches hellrotes Pulver; rötlicher als die Aquopentamminsalze (Roseosalze). Durch Oxydation mit Cl entsteht Chloropentamminchlorid (Purpureochlorid) (A, II, f, 7). WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	21.53	21.61
Cl	25.91	25.98
S	11.67	11.95
N	25.54	25.58

u) Karbonatopentamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_5(CO_3)]X$.

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_5(CO_3)](NO_3),H_2O$. — Zu S. 396, Z. 17 v. o. — Man verreibt 2 g Bikarbonatopentamminnitrat (A, II, n², 1) mit 10 ccm 20 %ig. NH_3, filtriert nach etwa 15 Min., löst den Rückstand in 150 ccm W. von Zimmertemp. und versetzt die filtrierte Lsg. mit dem gleichen Vol. A. Allmählich 1.6 g. — Kleine glänzende Nadeln. Die wss. Lsg. reagiert sehr stark alkal.; gibt mit $CaCl_2$ keinen Nd., so daß keine CO_3-Ionen vorhanden sind. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4110).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	20.78	20 88
N	29.58	29.14

v) Oxalopentamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]X$.

Uebersicht. — Zu S. 397, Z. 3 v. o. zufügen. — 12. Weitere saure Oxalate. — 13. $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_3[Co(C_2O_4)_3],6H_2O$, S. 1485. — 14. $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2[Co(C_2O_4)_3]H,3H_2O$, S. 1485. — 15. $K[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2,4H_2O$, S. 1486. — 16. $KH[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_5(C_2O_4)],2H_2O$, S. 1486. — 17. $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2(C_2O_4),Co(C_2O_4), 4H_2O$, S. 1486.

Am Ende von S. 399 ist anzufügen:

13. *Trioxalokobaltiat.* $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_3[Co(C_2O_4)_3].6H_2O$. — Werden 3 g der Verb. 14) mit 100 ccm W. und 3 ccm 10 %igem NH_3 behandelt, so geht fast alles mit schmutzigvioletter Farbe in Lsg. Aus der Lsg. fällt auf Zusatz von 30 ccm A. in reichlicher Menge ein glänzender, blättrig kristallinischer Nd.; grau mit einem deutlichen violetten Schimmer; dichroitisch. Waschen mit halb verd. A., dann mit konz. A. Ausbeute 2.15 g. (Salz (a)). Die Mutterlauge gibt auf Zusatz von weiteren Mengen A. nach einiger Zeit noch 0.25 g des Salzes. (b). Ueber konz. H_2SO_4 werden schnell 4 Mol. H_2O abgegeben (in einem Tage); ganz allmählich noch ein weiteres Mol. SÖRENSEN (*Studier over Kobaltidoxalater, Kopenhagen* **1899**, 100).

			SÖRENSEN. (a)	(b)
4Co	236.4	20.97	20.91	20.97
$6C_2O_4$	528.0	46.83	47.27	
$15NH_3$	255.0	22.62	23.59	
$6H_2O$	108.0	9.58		
$[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_3[Co(C_2O_4)_3],6H_2O$	1127.4	100.00		

14. *Saures Trioxalokobaltiat.* $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2[Co(C_2O_4)_3]H,3H_2O$. — Man setzt eine Lsg. von 3.6 g Kaliumkobaltioxalat in 50 ccm H_2O zu einer

40° w. Lsg. von 10 g der Verb. 11) (S. 399) in 300 ccm W. und stellt in k. W.; es beginnt dann nach wenigen Stunden die Ausscheidung eines glänzenden, grünlichschwarzen bis schwarzen Nd.; u. Mk. große, schmutzig-violette oder grauviolette Tafeln und Prismen; dichroitisch. Waschen mit W., dann mit A. Verliert über H_2SO_4 schnell 2 Mol. H_2O. Sörensen (*a. a. O.*, 97).

			Sörensen.	
3Co	177.3	21.05	21.04	
$5C_2O_4$	440.0	52.24	52.33	52.04
H	1.0	0.12		
$10NH_3$	170.0	20.18	20.11	
$3H_2O$	54.0	6.41		
$[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2[Co(C_2O_4)_3]H,3H_2O$	842.3	100.00		

15. *Kalium-oxalopentamminkobalti-trioxalokobaltiat.* $K[Co(C_2O_4)_3]$, $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2,4H_2O$. — Man löst 4 g der Verb. 16) in W. und gibt die zur Neutralisation ber. Menge einer 6 %igen KOH-Lsg. zu. Die dunkelgrüne bis violettgrüne Lsg. versetzt man mit dem halben Vol. A.; es scheidet sich darauf ein glänzender, blättriger, kristallinischer Nd. von grauer Farbe mit grünviolettem Schein ab (das Salz ist dichroitisch). Nach ½ Stunde filtriert man ab und wäscht den Nd. zuerst mit halb verd., dann mit stärkerem A. Ausbeute 2.5 g. Verliert über H_2SO_4 schnell 2 Mol. H_2O. Sörensen (*a. a. O.*, 99).

			Sörensen.
K	39.1	4.35	4.27
3Co	177.3	19.74	19.94
$5C_2O_4$	440.0	48.98	49.29
$10NH_3$	170.0	18.92	18.92
$4H_2O$	72.0	8.01	
$[Co(C_2O_4)_3]K,[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2,4H_2O$	898.4	100.00	

16. *Saures Kalium-oxalopentamminkobalti-trioxalokobaltiat.* $KH[Co(C_2O_4)_3]$, $[Co(NH_3)_5(C_2O_4)],2H_2O$. — 1. Man setzt eine w. Lsg. von 10 g saurem Oxalat (A, II, v, 11) in 200 ccm H_2O zu einer Lsg. von 20 g Kaliumkobaltioxalat in 200 ccm W., filtriert nach 48stündigem Stehen im Dunkeln den Nd. ab, wäscht ihn zunächst mit einer wss. Lsg. von Kaliumkobaltioxalat (1 : 20), bis das Waschwasser keinen Nd. mehr mit Calciumacetat gibt, dann mit halb verd. A. zur Entfernung des Kaliumkobaltioxalats und schließlich mit starkem A. Durch Schlämmen mit starkem A. befreit man dann das schwerere, großkristallinische Salz von einer blättrigen Beimengung. Ausbeute an dem großkristallinischen Salz 11.7 g. Blaugrün bis schwarzgrün. — 2. Man setzt eine 40° w. Lsg. von 2 g des sauren Oxalats (A, II, v, 11) in 50 ccm H_2O zu einer Lsg. von 10 g Kaliumkobaltioxalat in 100 ccm H_2O. Beim Abkühlen in W. scheidet sich bald ein hellgrüner bis graugrüner, schwach seidenglänzender Nd. ab. Ausbeute 2.5 g. Sörensen (*a. a. O.*, 93).

			Sörensen.	
K	39.1	6.20	6.23	6.42
H	1.0	0.16		
2Co	118.2	18.72	18.76	18.46
$4C_2O_4$	352.0	55.76	55.51	55.14
$5NH_3$	85.0	13.46	13.34	13.12
$2H_2O$	36.0	5.70		
$KH,[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_5(C_2O_4)]2H_2O$	631.3	100.00		

17. *Kobaltooxalatdoppelsalz des Oxalats.* $CoC_2O_4,[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2(C_2O_4)$, $4H_2O$. — Durch Zers. der Verb. 16) mit einer w. wss. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$. — Hellrote Nadeln. Verliert über konz. H_2SO_4 und beim Erhitzen auf 96° kein H_2O. Sörensen (*a. a. O.*, 105).

			Sörensen.		
3Co	177.3	22.99	22.90		22.93
$4C_2O_4$	352.0	45.64	45.82	45.91	45.78
$10NH_3$	170.0	22.04	21.97	22.04	
$4H_2O$	72.0	9.33			
$CoC_2O_4,[Co(NH_3)_5(C_2O_4)]_2(C_2O_4),4H_2O$	771.3	100.00			

III. Verbindungen der CoA_4-Gruppe.

Verbindungen des Typus $[CoA_4\overset{I}{X}\overset{I}{X}]X$.

Auf S. 406 ist hinter Abschnitt a) einzufügen:

a[1]) Hydroxonitrotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]X$.

Allgemeines. Das Chlorid ist schon von JÖRGENSEN (1894) beobachtet, jedoch irrtümlicherweise als ein basisches Chlorid der Formel $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)](OH)Cl$ aufgefaßt worden. WERNER (1907) hat für dieses Salz die Konstitutionsformel $[Co(NH_3)_4(OH)(NO_2)]Cl, H_2O$ bewiesen; es gelang ihm ferner, das Bromid und Nitrat der Reihe darzustellen. Gerade das letztere Salz ist für die Konstitutionsauffassung der ganzen Reihe von Wichtigkeit, da es wasserfrei ist und daher unbedingt eine Hydroxoverb. der Formel $[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]NO_3$ sein muß; hierfür spricht auch noch die Tatsache, daß bei der Einw. von CO_2 das Bikarbonatonitrat $[Co(NH_3)_4(NO_2)(O.CO_2H)]NO_3$ entsteht, und nicht etwa ein Aquosalz der Formel $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)](OCO_2H)(NO_3)$.

Besonders auffällig ist die stark alkal. Rk. der Hydroxonitrosalze; sie ist hier viel ausgeprägter als bei den Hydroxopentammin- und Hydroxoaquotetramminsalzen. Ueber die Bedeutung dieser Tatsache für die Theorie der Basen siehe WERNER (*Ber.* (40, (1907) 4133). Während NH_4NO_3 die Hydroxonitrosalze in das normal zusammengesetzte Nitroaquotetramminnitrat $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)](NO_3)_2$ überführt, entstehen bei der Einw. von NH_4Cl, NH_4Br, NH_4J die „anomalen Oxoniumsalze" $\{[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]Cl\}_2HCl,4H_2O$ usw., die dann mit Säuren in die normalen Aquohalogenide: $[Co(NH_3)_4(OH_2)(NO_2)]Cl_2$ usw. übergehen.

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)](NO_3)$. — Wird Nitroaquotetramminnitrat (A, II, c, 2) mit der 5 fachen Menge von 5 %ig. NH_3 übergossen, so löst es sich manchmal sofort auf, und es scheiden sich aus der dunkelroten Lsg. bald lange granatrote Nadeln aus. Meistens verwandelt sich aber das braungelbe Aquosalz sofort in ein rotes Kristallpulver; in diesem Falle setzt man genügende Mengen von 5 %igem NH_3 (in der Originalabhandlung steht versehentlich 50 %iges NH_3) zu, um dann sämtliches Salz bei etwa 50° aufzulösen. Beim Abkühlen der filtrierten Lsg. scheiden sich rubinrote Kristallnadeln aus. Aufbewahren der Kristalle über Kalilauge. Langsam aber ziemlich reichlich l. in H_2O mit gelbbrauner Farbe. Die wss. Lsg. reagiert stark alkal. und fällt aus $AgNO_3$-Lsg. Ag_2O aus. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 4121).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	23.42	23.65
N	33.43	33.32

2. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_5(NO_2)(OH)]Cl,H_2O$. — Identisch mit dem von JÖRGENSEN beschriebenen basischen Nitroaquotetramminchlorid. Siehe S. 361. — 1. Man löst 1 g Chloronitrotetramminchlorid (A, III, k, 1) in der gerade ausreichenden Menge 5 %ig. NH_3 und versetzt die filtrierte Lsg. mit A. und Ae. bis zur Fällung eines roten Nd. — 2. Besser übergießt man 25 g Chloronitrotetramminchlorid mit der 15 fachen Menge 7 bis 8 %ig. NH_3 und erwärmt auf dem Wasserbad bis zur Lsg. Beim Erkalten der dunkelweinroten Lsg. Abscheidung der Verb., die aus 5 %ig. NH_3 bei 35° umkristallisiert werden kann. — 3. Man löst 2 g Hydroxonitrotetramminnitrat (A, III, a[1], 1) in 40 ccm W. und versetzt die rote Lsg. mit KCl bis zur Sättigung. Ausbeute 1 g. — Bräunlichrote, körnige, glänzende Kriställchen (2) oder ziegelrotes Kristallpulver (3). Bei 80° bis 85° entweicht 1 Mol. H_2O. (Gef. 7.12 %, ber. 7.41.) Ziemlich ll. in H_2O; die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus stark alkal.;

aus $AgNO_3$-Lsg. wird ein Gemisch von AgCl und Ag_2O abgeschieden. WERNER (*a. a. O.*, 4120).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden. Nach (1)	(2)	(3)
Co	24.28	24.05	24.41	24.46
Cl	14.59	14.51	14.38	14.58
N	28.90	29.00		

3. *Anomales Chlorid.* $\{[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]Cl\}_2HCl,4H_2O$. — Tritt mitunter auch mit weniger als 4 Mol. H_2O auf. — 6 g der Verb. A, III, a[1], 1) werden mit 100 ccm W. kräftig geschüttelt, bis eine gesättigte rote Lsg. entstanden ist. Die filtrierte Lsg. wird so lange mit kleinen Portionen NH_4Cl versetzt, bis sich ein blättriger goldgelber Nd. abzuscheiden beginnt, dessen Menge weiterer Zusatz von etwas NH_4Cl wesentlich vermehrt. Der Kristallbrei wird abfiltriert, in der gerade ausreichenden Menge W. aufgelöst, und die hellrote Lsg. solange mit festem KCl versetzt, bis sich gelbe Kristalle auszuscheiden beginnen. Nach einigen Minuten filtriert man ab und wäscht die Kristalle mit A. und Ae. Ausbeute 3.5 g. — L. in W. mit hellroter Farbe; die Lsg. reagiert schwach basisch. WERNER (*a. a. O.*, 4124).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	21.15	21.25	
Cl	19.06	19.55	
N	25.08	25.83	24.90

4. *Bromid.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]Br_2,H_2O$. — Die filtrierte Lsg. von 2.5 g Hydroxonitrotetramminnitrat (A, III, a[1], 1) in 40 ccm W. wird bis zur Sättigung mit festem KBr versetzt. — Dunkelrotes Kristallpulver, welches mit A. und Ae. gewaschen wird. Ausbeute 1.5 g. Ll. in W. mit stark alkal. Reaktion. WERNER (*a. a. O.*, 4120).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	20.50	20.71
N	24.37	24.37

5. *Anomales Bromid.* $\{[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]Br\}_2HBr,4H_2O$. — Aus der roten Lsg. von 1 g der Verb. A, III, a[1], 1) in 20 g H_2O durch portionenweisen Zusatz von etwa 2.5 g festem NH_4Br. — Bronzeglänzende Blättchen. Ausbeute 0.75 g. Ll. in W. mit schwach basischer Reaktion. WERNER (*a. a. O.*, 4125).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	17.04	17.30
Br	34.60	34.80
N	20.25	20.28

6. *Anomales Jodid.* $\{[Co(NH_3)_4(NO_2)(OH)]J\}_3HJ$. — Aus einer Lsg. von 2 g der Verb. A, III, a[1], 1) in 40 g W., die in einer Kältemischung auf etwa —5° abgekühlt ist, durch festes NH_4J. Nach allmählichem Zusatz von etwa 2.5 g NH_4J beginnt sich ein fein kristallinischer bronzegelber Nd. auszuscheiden, dessen Menge sich nach weiterer Zugabe von 2 g NH_4J nicht mehr vermehrt. Die kräftig durchgeschüttelte Lsg. wird nun im Kältegemisch gehalten, in dem sie nach kurzer Zeit zu einem Kristallbrei erstarrt, der abgezogen und mit A. und Ae. gewaschen wird. Ausbeute 1 g. — Stark glänzende bronzegelbe Kristallblättchen. Am Licht langsam unter Bräunung verändert. Ll. in W. mit basischer Reaktion. WERNER (*a. a. O.*, 4126).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden. I.		II.
Co	16.41	16.70	16.95	16.50
J	47.02	45.10		47.25
N	19.52	20.06		19.41

Auf Seite 411 ist hinter Abschnitt b) einzufügen:

b[1]) Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalze. $[Co\,en_2(O.NO)_2]X$.

Allgemeines. — Diese Verbb., die in zwei stereoisomeren Reihen auftreten, sind die primären Prodd. der Einw. von $NaNO_2$ auf die Cis- und Transdiaquosalze $[Co\,en_2(OH_2)_2]X_3$. Sie sind sehr unbeständig und gehen beim Lagern oder Erhitzen allmählich in die entsprechenden Dinitrosalze $[Co\,en_2(NO_2)_2]X$ (S. 406) über. Durch Säuren unter Entw. von salpetriger Säure leicht in die zugehörigen Diaquosalze zurückverwandelt. Die isomeren Dinitrosalze (Croceo- und Flavosalze) sind bedeutend stabiler.

α) *Cisreihe* (1.2 Salze).

1. *Nitrat.* $[Co\,en_2(ONO)_2]NO_3$. — Man fällt eine Lsg. von 1 g der Verb. 3) in 20 ccm W. mit NH_4NO_3 oder $NaNO_3$. Das erhaltene Prod. ist noch bromhaltig; es wird mit konz. Lsg. von NH_4NO_3 verrieben, abfiltriert und mit W., A. und Ae. gewaschen. — Derbe flächenreiche rotbraune Kriställchen. Werner (*Ber.* **40**, (1907) 781).

	Berechnet.	Werner. Gefunden.
Co	17.71	17.57
N	29.43	29.08

2. *Dithionat.* $[Co\,en_2(ONO)_2]_2S_2O_6$. — Man fällt eine verd. wss. Lsg. der Verb. 3) mit $Na_2S_2O_6$. — Kleine seidenglänzende braune Nädelchen. Werner.

	Berechnet.	Werner. Gefunden.
Co	16.78	16.85
N	23.83	23.93

3. *Bromid.* $[Co\,en_2(ONO)_2]Br$. — Man versetzt eine Lsg. von 2 g Cisdiaquobromid (A, I, g[1] α, 2) in 4 g W. mit 6 bis 7 Tropfen Essigsäure und gibt 1 ccm einer gesättigten Lsg. von $NaNO_2$ hinzu. Unter Farbenumschlag von dunkelrot nach gelbbraun erfolgt nach 1 Min. Kristallisation. Nach 5 Min. saugt man ab und wäscht die Kristalle mit A. und Ae. Ausbeute 0.6 bis 1 g. Läßt sich durch Umfällen mit KBr reinigen. — Frisch bereitet braunrote Kristalle, die nach einigen Stunden verblassen; nach 48 Std. gelbbraun durch Uebergang in das isomere Cisdinitrobromid (A, III, b α, 8). Ziemlich wl. in W. (0.5 g in ca. 10 ccm); aber leichter l. als das isomere Dinitrobromid. HCl und HBr zers. zu Cisdiaquosalz. Werner (*a. a. O.*, 780).

	Berechnet.	Werner. Gefunden. α)	β)
Co	16.81	16.25	
Br	22.89	24.77	23.07
N	23.93	22.78	

α) nicht umgefällt, β) umgefällt.

4. *Jodid.* $[Co\,en_2(ONO)_2]J$. — Man fällt eine frisch bereitete wss. Lsg. von 3) mit KJ. Waschen des Nd. mit W., A. und Ae. — Schokoladenbrauner mikrokristallinischer Nd.; mit der Zeit infolge Isomerisierung chamoisbraun. Werner (*a. a. O.*, 781).

	Berechnet.	Werner. Gefunden.
Co	14.83	14.96
J	31.91	31.14
N	21.1	21.0

β) *Transsalze* (1.6 Salze).

1. *Nitrat.* $[Co\,en_2(ONO)_2]NO_3$. — Man fällt die Lsg. von 4) mit NH_4NO_3. — Mkr. kleine, flache Kristalle von satter dunkelbraunroter Farbe. Geht bei dreistündigem Erhitzen auf 110° ohne Gewichtsverlust in das isomere Transdinitrosalz (A, III, b β, 2) über. WERNER (*a. a. O.*, 784).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	17.71	17.54
N	29.43	29.44

2. *Dithionat.* $[Co\,en_2(ONO)_2]_2S_2O_6$. — Man fällt die wss. Lsg. irgend eines Salzes der Reihe mit $Na_2S_2O_6$. — Leuchtend ziegelrote Nadeln; häufig zu Büscheln vereinigt. Swl. in Wasser. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	16.78	16.80
N	23.83	23.93

3. *Chlorid.* $[Co\,en_2(ONO)_2]Cl$. — Man gibt zur Lsg. von 2 g Transdiaquochlorid (A, I, g[1] β, 1) in 10 ccm 50 %ig. Essigsäure festes $NaNO_2$. Unter Farbenumschlag beginnt Kristallisation. Man filtriert ab, wäscht mit A. und Ae., löst wieder in möglichst wenig W. und fällt die Lsg. mit RbCl. — Gelbrote Kriställchen. Ist nach 48 Stdn. in das isomere Dinitrochlorid (A, III, b β, 3) umgewandelt, das in der Kälte nur sehr langsam mit HCl reagiert. Ll. in H_2O. Mit Mineralsäuren sofort Entw. von Stickoxyden und B. von Transdiaquosalzen. WERNER (*a. a. O.*, 782).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	17.59	17.22
Cl	11.10	11.25

4. ***Bromid.*** $[Co\,en_2(ONO)_2]Br,H_2O$. — Darst. analog 3). Umfällen mit KBr. — Gelbrote Nadeln. Nach wenigen Stunden, schneller bei 60° in das isomere Transdinitrobromid (A, III, b β, 6) verwandelt. Gibt, frisch bereitet, im Gegensatz zu seinem Isomeren, mit HCl oder HBr in der Kälte sofort Stickoxyd und Transdiaquosalz. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	15.99	15.94
Br	21.39	21.39
N	22.75	22.73

5. *Jodid.* $[Co\,en_2(ONO)_2]J$. — Darst. analog 4). — Zarte, schwach bläulichrote, flache, stark glänzende Nadeln. Nach 48 Stdn. isomerisiert. Weniger l. in W. als 4). WERNER (*a. a. O.*, 783).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	14.82	14.66
J	31.91	31.42
N	21.10	21.27

6. *Rhodanid.* $[Co\,en_2(ONO)_2]SCN$. — Fällt aus der wss. Lsg. des rohen Bromids 4) durch KSCN aus. Waschen des Nd. mit A. und Ae. — Ziemlich große, verzerrte, flache Nadeln von gelblich-blaßroter Farbe. Sehr unbeständig, schon nach 12 Stdn. rein gelb. WERNER (*a. a. O.*, 784).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	17.92	17.60
N	28.92	28.87

b²) Dinitrodipyridindiamminkobaltisalze (Transreihe).
$[Co(NH_3)_2Py_2(NO_2)_2]X$.

Allgemeines. — Durch Umlagerung der Dinitritosalze $[Co(NH_3)_2Py_2(ONO)_2]X$ (b³) bei 60°. Man kristallisiert aus W. um. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 787).

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_2Py_2(NO_2)_2]NO_3$. — Bräunlich gelbe dicke Prismen, ziemlich ll. in Wasser. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	13.95	14.12
N	23.23	23.00

2. *Dithionat.* $[Co(NH_3)_2Py_2(NO_2)_2]_2S_2O_6,2H_2O$. — Ziemlich wl. in Wasser. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	13.38	13.22
S	6.70	6.87
N	19.10	19.13

3. *Bromid.* $[Co(NH_3)_2Py_2(NO_2)_2]Br$. — Bei schnellem Abkühlen der w. Lsg. des goldgelben Erhitzungsrückstandes von A, III, b³, 3) in essigsaurem W. flache hellgelbe Nadeln, bei langsamem Abkühlen mehr tafelförmige Kristalle. Viel weniger l. in H_2O als das isomere Dinitritobromid. L. in verd. HCl; die gelbe Lsg. wird nach einiger Zeit rot unter B. von Chloronitrosalz. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	13.95	13.74
Br	18.89	18.63
N	19.91	20.00

b³) Dinitritodipyridindiamminkobaltisalze (Transsalze).
$[Co(NH_3)_2Py_2(ONO)_2]X$.

Allgemeines. — Entstehen bei der Einw. von $NaNO_2$ auf die essigsauren wss. Lsgg. der Hydroxoaquodipyridindiamminsalze $[Co(NH_3)_2Py_2(OH_2)(OH)]X_2$. Sind wesentlich stabiler als die übrigen bekannten Nitritokobaltsalze. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 785).

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_2Py_2(ONO)_2]NO_3,H_2O$. — Man löst 3 g rohes Hydroxoaquochlorid (A, II, a⁴, 3) in 10 %ig. Essigsäure, filtriert, versetzt die Lsg. mit $NaNO_2$, bis sie gelbbraun geworden ist und gibt dann festes $NaNO_3$ hinzu. Nach 20 Min. ist die Abscheidung vollständig. — Bronzefarbige beständige Blätter. Erst nach 4 Wochen ist Verfärbung bemerkbar; nach 6 Wochen ist die Umwandlung in das isomere Dinitronitrat (A, III, b², 1) vollständig. Gibt mit konz. HCl die Diaquoverbindung. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	13.95	13.95
N	23.15	23.40

2. *Dithionat.* $[Co(NH_3)_2Py_2(ONO)_2]_2S_2O_6,4H_2O$. — Man fällt die wss. Lsg. von 3) mit $Na_2S_2O_6$. — Intensiv gelbrote, stark glänzende Nadeln. Nach mehreren Wochen isomerisiert. Swl. in W. Konz. HCl gibt sofort Diaquosalz. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	12.85	12.81	12.75
S	6.98	6.72	
N	18.35	18.09	

3. *Bromid.* $[Co(NH_3)_2Py_2(ONO)_2]Br,H_2O$. — Man löst rohes Hydroxoaquochlorid (A, II, a^4, 3) in 10 %ig. Essigsäure, kühlt mit Eis, gibt unter Umschütteln festes $NaNO_2$ hinzu, läßt es in Lsg. gehen bis Fällung beginnt, gießt dann ab und versetzt die Lsg. mit festem KBr. Der Nd. wird mit KBr umgefällt. — Kleine glänzende kupferfarbige Blättchen, die mit konz. HCl Diaquosalz geben. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	12.85	13.30	13.10
Br	17.40	17.69	
N	18.75	18.72	

4. *Jodid.* $[Co(NH_3)_2Py_2(ONO)_2]J,H_2O$. — Man fällt eine Lsg. von 2 g der Verb. 1) in viel W. mit wss. KJ; Waschen des Nd. mit A. und Ae. — Stark glänzende, kupferfarbige Blättchen. Mehrere Tage beständig; nach einigen Wochen totale Isomerisation. Wl. in H_2O. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	12.1	12.1
J	25.95	25.53
N	17.26	17.20

5. *Rhodanid.* $[Co(NH_3)_2Py_2(ONO)_2]SCN$. — Man fällt eine gesättigte wss. Lsg. von 3) mit dem gleichen Vol. einer gesättigten Lsg. von KSCN. — Amarantrote silberglänzende Blätter. Anscheinend das beständigste Salz der Reihe. Wl. in H_2O. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	14.72	14.72
S	7.95	8.17
N	24.51	24.28

Auf S. 411 ist hinter Abschnitt c) einzufügen:

c[1]) Dinitratodiäthylendiaminkobaltisalze. $[Co\,en_2(NO_3)_2]X$.

1. *Nitrat.* $[Co\,en_2(NO_3)_2]NO_3$. — Man löst Cisdinitronitrat (A, III, bα, 2) auf dem Wasserbad in konz. HNO_3, D. 1.4, dampft die dunkelrote Lsg. zur Trockne ein, nimmt den Rückstand wieder in h. konz. HNO_3 auf und läßt die Lsg. über KOH im Exsikkator auskristallisieren. — Dunkelrote Kristalle von triklinem Habitus, die mit HNO_3-haltigem H_2O und W. zu waschen und im Exsikkator über KOH zu trocknen sind. Dieses saure Nitrat verliert unter Verlust von HNO_3 bald seinen Glanz und zerfällt schließlich zu einem graubraunen Pulver des normalen Dinitratonitrats. Gibt beim Eindampfen mit wss. NH_3 oder beim Behandeln mit fl. NH_3 ein Gemenge von Cis- und Transdiäthylendiamindiamminnitrat (A, I, cβ), in welchem die Transform vorwiegt. WERNER (*Ann.* **351**, (1907) 79).

Bei 100°	Berechnet.	WERNER. Gefunden.		
Co	16.16	16.01	16.00	
N	26.84	25.35	25.86	25.89

d) Dichlorotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4Cl_2]X$.

Auf S. 411 ist hinter dieser Ueberschrift einzufügen:

α) *Cisreihe* (1.2 Salze).

Allgemeines. — Das Chlorid dieser violettfarbigen Salzreihe entsteht nach WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4821) neben dem Diaquochlorid $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]Cl_3$

bei der vorsichtigen Spaltung des komplexen Oktammindioldikobaltchlorids $[Co_2(OH)_2(NH_3)_8]Cl_4$ mit konz. HCl. Da die Dioldikobaltsalze wegen der ringförmigen Konstitution des Komplexes $Co_2(OH)_2$ Cisverbb. sein müssen, so gehören auch die violetten Dichlorosalze zur Cisreihe.

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_3$. — 2 g von 3) werden durch Verreiben mit NH_4Cl und H_2O in das Chlorid übergeführt; versetzt man die wss. Lsg. des letzteren unter Abkühlen in Eis mit konz. HNO_3, so scheidet sich ein glänzender violettblauer, aus sechseckigen Blättchen bestehender Nd. aus, der mit A. und Ae. gewaschen wird. Ausbeute 1.1 g. Keine Gewichtsabnahme über P_2O_5. Ll. in Wasser. WERNER (*a. a. O.*, 4823).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	22.70	22.75
Cl	27.28	27.25
N	27.01	27.25

2. *Sulfat.* $[Co(NH_3)_4Cl_2]_2SO_4,{}^1/_2H_2O$. — Die frisch bereitete wss. Lsg. des aus 2 g der Verb. 3) dargestellten Chlorids wird unter guter Kühlung tropfenweise mit halb verd. H_2SO_4 versetzt, wobei sich das Sulfat sofort abscheidet. Waschen mit A. und Ae. Ausbeute 1 g. — Glänzende, blauviolette, derbe Kriställchen. Ueber P_2O_5 keine Gewichtsabnahme. Fast unl. in H_2O. WERNER (*a. a. O.*, 4824).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden. α)		β)
Co	23.14	23.04	23.0	23.10
SO_4	18.83	19.71		19.01
Cl	27.82	26.70	26.90	27.31
N	22.03	22.56		22.49

α) enthielt noch etwas saures Sulfat beigemengt; β) war aus α) durch Waschen mit H_2O, A. und Ae. erhalten worden. WERNER.

3. *Dithionat.* $[Co(NH_3)_4Cl_2]_2S_2O_6$. — 1. *Rohes Salz:* 5 g Diolchlorid (B, a[6], 4) werden in einer kleinen Kristallisierschale unter guter Kühlung mit 10 ccm bei —12° gesättigter HCl zu einem dünnen Brei verrieben, sofort auf Thon gegossen, einmal mit abs. A. gewaschen, mit wenig W. zu einem dünnen Brei angerührt und sofort abgesaugt. Auf dem Filter bleibt rotviolettes Dichlorochlorid zurück, welches mit wenig H_2O gewaschen und auf Thon getrocknet wird. Die dunkelrote Mutterlauge scheidet auf Zusatz von konz. HCl (unter Kühlung) bläulichrotes Diaquotetramminchlorid ab. 1 g dieses rohen Dichlorochlorids wird mit wenig eiskaltem W. durchgeschüttelt und die abgesaugte, dunkelblauviolette Lsg. mit festem $Na_2S_2O_6$ versetzt. Die Kriställchen müssen sofort abgesaugt werden, weil sie sich mit der Zeit wieder auflösen. Bei sehr vorsichtigem Arbeiten erhält man aus 150 g Diolchlorid 35 g Dichlorodithionat. — 2. *Reines Salz:* Die frisch bereitete aus 2 g des rohen Dithionats erhaltene Lsg. von 4) wird mit $Na_2S_2O_6$ gefällt. Waschen mit A. und Ae., Ausbeute 1.2 g. — Kleine glänzende Blättchen und Nadeln von mehr violetter und wesentlich hellerer Farbe als die Halogenide der Reihe. Keine Gewichtsabnahme über P_2O_5. Fast unl. in H_2O. WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	21.23	21.25
S	11.54	11.88
Cl	25.51	25.33
N	20.20	20.24

4. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl,{}^1/_2H_2O$. — Man verreibt 2 g der rohen Verb. 3) so lange mit 4 g NH_4Cl und 4 ccm W., bis das Salz eine dunkelblaue Farbe angenommen hat, filtriert, verrührt zur Entfernung von NH_4Cl mit W. zu einem Brei, saugt ab, löst den Rückstand möglichst schnell in k. W.

und fällt die filtrierte Lsg. durch NH_4Cl. Dann wird zweimal mit wenig H_2O angefeuchtet (zur Entfernung von NH_4Cl), auf Thon von der Fl. befreit und mit A. und Ae. gewaschen. — Schöne, glänzende, violettstichig dunkelblaue Prismen und Nadeln. Sl. in W. mit schön blauer Farbe; die Farbe der Lsg. wird sehr rasch violett bis rotviolett, indem sich aus dem Dichlorochlorid durch Einschiebung eines H_2O-Moleküls das Chloroaquochlorid (A, II, h, 4) bildet. Beim Ueberschichten mit konz. HCl allmählich isomerisiert zu dem grünen Transdichlorochlorid (A, III, d, 8). Die frisch bereitete Lsg. gibt mit NH_4Br, NH_4SCN, NH_4NO_3 und $(NH_4)_2SO_4$ kristallinische Ndd. der betreffenden Salze; $Na_2S_2O_6$ erzeugt das blauviolette Dithionat; konz. HNO_3 und halb verd. H_2SO_4 fällen das Nitrat bzw. Sulfat in Form schöner violettblauer Kristallpulver; K_2PtCl_4 erzeugt blauviolette glänzende Schuppen, H_2PtCl_6 einen graugrünen pulverigen Nd. Mit $K_2Cr_2O_7$ entsteht ein bronzefarbiger, mit K_2CrO_4 ein graubrauner Nd. WERNER (*a. a. O.*, 4821).

Wasserhaltig.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.			
Co	24.38	24.40	24.31	24.34	24.32
Cl	43.94	43.45	43.31		
N	23.20	23.90			
H_2O	3.71	3.90 (bei 60°)			

Wasserfrei.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	25.28	25.30
Cl	45.57	45.38
N	24.06	24.08

5. *Bromid.* $[Co(NH_3)_4Cl_2]Br$. — Wie 4). Ausbeute 0.9 g aus 2 g rohem Dithionat. — Bildet beim Umfällen mit NH_4Br aus wss. Lsg. glänzende, violettblaue, derbe Kriställchen, die zu Kristallaggregaten vereinigt sind. Viel schwerer l. in W. als 4). Die blaue wss. Lsg. nimmt infolge B. von Chloroaquosalz sehr rasch einen violetten Farbenton an. Ueber P_2O_5 keine Gewichtsabnahme. WERNER (*a. a. O.*, 4823).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	21.23	21.33
N	20.20	20.54
2AgCl + AgBr	170.35	170.90

6. *Jodid.* $[Co(NH_3)_4Cl_2]J$. — Aus wss. Lsg. von 4) durch KJ. Waschen des Nd. mit A. und Ae. — Kleine, glänzende, graublaue Nadeln. Zers. sich beim Aufbewahren. Schwerer l. in H_2O als 4) und 5). WERNER.

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	18.16	18.38
N	17.29	17.34
2AgCl + AgJ	160.5	159.8

β) *Transreihe* (1.6 Salze).

[Hier folgen die Seite 411 ff. aufgeführten Salze.]

e β) **Transdichlorodiäthylendiaminkobaltisalze.** $[Co\,en_2Cl_2]X$.

Auf S. 421 ist hinter 9) einzufügen:

10. *Hexachlorostibanat.* $[Co\,en_2Cl_2](SbCl_6)$. — Man löst 5 g $SbCl_5$ in 10 ccm konz. HCl, behandelt die Lsg. bis zur Sättigung mit Cl und gibt eine Lsg. von 6 g saurem Transdichlorochlorid (A, III, e β, 4) in 25 ccm angesäuertem W. hinzu. — Sofortige Abscheidung eines grünen mikrokristallinischen Pulvers, welches mit konz. HCl gewaschen und auf Thon neben

Natronkalk in der Luftleere getrocknet wird. — Unl. in W. Beim Kochen mit W. Abscheidung von Antimonsäure. Leitet man in die wss. Aufschlämmung H_2S ein, so bildet sich ein Nd. von Sb_2S_5 und eine grüne Lsg., aus der die Transdichlorosalze $[Co\,en_2Cl_2]J$ und $[Co\,en_2Cl_2]NO_3$ ausgefällt werden können. PFEIFFER u. TAPUACH (*Z. anorg. Chem.* 49, (1906) 438).

	Berechnet.	PFEIFFER u. TAPUACH. Gefunden.		
Sb	20.62	21.23	21.10	
Co	10.13	10.86	10.78	
Cl	48.78	48.54	48.01	48.12
N	9.65	9.51	9.81	

Auf S. 421 ist hinter dem Abschnitt e) einzufügen:

e[1]) Dichlorodipropylendiaminkobaltisalze. $[Co\,pn_2Cl_2]X$.

Uebersicht: α) *Cisreihe.* 1. $[Co\,pn_2Cl_2]_2S_2O_6$, S. 1495. — 2. $[Co\,pn_2Cl_2]Cl$, S. 1495. — β) *Transreihe.* 1. $[Co\,pn_2Cl_2]NO_3$, S. 1496. — 2. $[Co\,pn_2Cl_2]SO_4H,2H_2O$, S. 1496. — 3. $[Co\,pn_2Cl_2]SO_4Ag,{}^1/_2AgNO_3$, S. 1496. — 4. $[Co\,pn_2Cl_2]_2S_2O_6$, S. 1496. — 5. $[Co\,pn_2Cl_2]Cl$, S. 1496. — 6. $[Co\,pn_2Cl_2]Cl,HCl,2H_2O$, S. 1496. — 7. $3[Co\,pn_2Cl_2]Cl,2HgCl_2$, S. 1497. — 8. $[Co\,pn_2Cl_2](AuCl_4)$, S. 1497. — 9. $[Co\,pn_2Cl_2]_2(PtCl_4)$, S. 1497. — 10. $[Co\,pn_2Cl_2]_2(PtCl_6)$, S. 1497. — 11. $[Co\,pn_2Cl_2]Br,H_2O$, S. 1497. — 12. $[Co\,pn_2Cl_2]_3[Fe(CN)_6]$, S. 1498. — 13. $[Co\,pn_2Cl_2]SCN$, S. 1498. — 14. $[Co\,pn_2Cl_2](MnO_4)$, S. 1498.

Allgemeines. — Entsprechen in ihren Eigenschaften und ihren Isomerieverhältnissen durchaus den von JÖRGENSEN eingehend untersuchten Salzen der Dichlorodiäthylendiaminkobaltireihe, den Violeo- und Praseosalzen $[Co\,en_2Cl_2]X$ (Siehe S. 416).

α) *Cisreihe* (1.2 Salze).

1. *Dithionat.* $[Co\,pn_2Cl_2]_2S_2O_6$. — Eine Lsg. von 4 g der Verb. α, 2) in wenig w. W. wird bei Wasserbadtemp. mit einer Lsg. von 4 g $Na_2S_2O_6$ versetzt. Ueber Nacht fallen rote und grüne Kristalle aus; erstere stellen ein Aquosalz, letztere ein Transdichlorosalz dar. Die Mutterlauge gibt nach dem Konzentrieren grüne und violette Kristalle. Letztere werden durch kurzes Digerieren mit wenig konz. HCl, darauf mit W. und Waschen mit A. und Ae. rein erhalten. WERNER u. FRÖHLICH (*Ber.* 40, (1907) 2235).

	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.
Co	16.48	16.55
S	8.94	8.53
Cl	19.83	20.08

2. *Chlorid.* $[Co\,pn_2Cl_2]Cl$. — Man dampft eine wss. Lsg. von β, 5) wiederholt zur Trockene ein und trocknet dann den Rückstand bei 105° bis zur Gewichtskonstanz. Verreibt man das fast reine Rohprod. mit wenig W., so bleibt die reine Verb. als kristallinisches violettes Pulver zurück. Waschen mit A. und Ae., dann mit Ae. — Schwerer l. in H_2O als das Transisomere. Beim Versetzen der dunkelvioletten wss. Lsg. mit HCl fällt zunächst ein Gemisch von α, 2) und β, 5) aus, nach wenigen Minuten nur noch β, 5). Die meisten Fällungsmittel (KJ, KBr, H_2PtCl_6, K_2PtCl_4, $KAuCl_4$) geben in der frisch bereiteten wss. Lsg. Fällungen, die aus einem Gemenge von Cisdichloro- und Transdichlorosalzen bestehen. WERNER u. FRÖHLICH (*a. a. O.*, 2233).

	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.
Co	18.81	18.54
Cl	33.97	33.12
N	17.86	16.42

β) *Transreihe* (1.6 Salze).

1. *Nitrat.* $[Co\,pn_2Cl_2]NO_3,H_2O$. — Man verreibt eine Lsg. von 1 g β, 5) in wenig H_2O mit 1 g KNO_3 und wäscht mit A. und Ae. — Mattgrüner kristallinischer Nd.; enthält noch Spuren KNO_3. WERNER u. FRÖHLICH (*a. a. O.*, 2230).

	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.
Co	16.46	17.28
N	19.55	20.04
H_2O	5.02	4.52

2. *Saures Sulfat.* $[Co\,pn_2Cl_2]SO_4H,2H_2O$. — Scheidet sich beim Versetzen einer wss. Lsg. von 2 g β, 5) mit etwa 30 Tropfen konz. H_2SO_4 als kristallinischer Nd. ab. Waschen mit A. und Ae. — Kleine grüne Nädelchen; ll. in W. tiefdunkelgrün. WERNER u. FRÖHLICH (*a. a. O.*, 2231).

	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.	
Co	14.35	14.43	14.21
Cl	17.27	17.32	
H_2O	8.75	8.66 (bei 105°)	

3. *Silbersalz des sauren Sulfats.* $2[Co\,pn_2Cl_2]SO_4Ag,AgNO_3$. — Man fällt kalte konz. wss. Lsg. von β, 2) mit kalt konz. wss. $AgNO_3$. — Schwerer Nd. aus malachitgrünen glänzenden Schuppen; ziemlich ll. in Wasser. WERNER u. FRÖHLICH (*a. a. O.*, 2232).

	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.		
Co	11.40	11.11		
Ag	28.57	29.76	29.84	28.70
N	11.30	11.24	11.36	

4. *Dithionat.* $[Co\,pn_2Cl_2]_2S_2O_6$. — Man gibt eine wss. Lsg. von 2 g der Verb. β, 5) zu einer w. gesättigten Lsg. von 1.5 g $Na_2S_2O_6$ und läßt erkalten. — Kleine, lebhaft glänzende, grüne Nadeln. Waschen mit A. und Ae. WERNER u. FRÖHLICH (*a. a. O.*, 2231).

	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.
Co	16.48	16.39
N	15.64	15.56

5. *Chlorid.* $[Co\,pn_2Cl_2]Cl$. — Man fällt eine Lsg. von β, 6) in 95 %ig. A. mit trockenem Ae. und trocknet den Nd. über KOH und H_2SO_4. — Hellgrüne kristallinische Blättchen. L. in W. mit tiefgrüner Farbe, die nach mehreren Stunden in rosa übergeht. Löslichkeit: 1 g in 2.7 ccm k. W., in 28 ccm 95 %ig. A.; unl. in abs. A. Beim Eindampfen der wss. Lsg. entsteht violettes α, 2). Eine k. wss. Lsg. (1 : 5) gibt folgende Rkk.: Konz. HCl, Tafeln des sauren Chlorids; konz. HBr, feine grüne Nadeln; konz. HNO_3, sofort intensivrote Lsg.; konz. oder verd. H_2SO_4, sofort viel feine, verfilzte, hellgrüne Nadeln; H_2PtCl_6, K_2PtCl_4, $HAuCl_4$, die entsprechenden grünen Doppelsalze; $HgCl_2$, hellgrüne Nadeln und dunkelgrüne, rhombische Kristalle; $K_4Fe(CN)_6$ färbt blutrot, keine Fällung; $K_3Fe(CN)_6$, grasgrüner Nd.; $Na_2S_2O_6$, nach kurzem Stehen kleine grüne Schüppchen; $K_2Cr_2O_7$, flache gelbgrüne Blättchen; K_2CrO_4, gelbbraune Färbung; KJ, gelbgrüne zersetzliche Fällung; KBr, grüne Fällung; KNO_3, fahlgrüne Fällung; KSCN, blaßgrüne Fällung, die rosarot wird; $KMnO_4$, dunkelbraunviolette Fällung, verpufft durch h. Pt-Spatel. WERNER u. FRÖHLICH (*a. a. O.*, 2228).

	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.
Co	18.81	18.67
Cl	33.97	34.18

6. *Saures Chlorid.* $[Co\,pn_2Cl_2]Cl,HCl,2H_2O$. — Eine Lsg. von 150 g $CoCl_2,6H_2O$ in etwa 2 l k. W. wird mit einer Lsg. von 50 g Propylen-

diaminmonohydrat in 1/2 l W. unter Umschütteln versetzt und 8 Stunden durch einen Luftstrom oxydiert. Es tritt anfänglich eine Trübung auf, die nach 1/4 Stde. verschwindet; die Farbe der Fl. wird granatrot. Nach Zusatz von 1 l konz. HCl wird die Fl. auf 1/4 des Vol. konzentriert und dann 24 Stdn. stehen gelassen. Die grüne Lsg. scheidet große, dunkelgrüne, rhombische Tafeln ab, im Maximum 82 g. Sie werden mit konz. HCl gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. — In verschlossenen Gefäßen lange haltbar; wird an der Luft oder durch A. und Ae. unter Verlust von HCl matt. Beim Erhitzen auf 105° werden HCl und $2H_2O$ abgegeben, und es entsteht in der Hauptsache violettes α, 2). WERNER u. FRÖHLICH.

	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.
N	14.50	14.47
Cl	38.78	38.95
$HCl + 2H_2O$	18.78	17.62

7. *Mercurichloriddoppelsalz.* $3[Co\,pn_2Cl_2]Cl,2HgCl_2$. — Eine wss. Lsg. von 2 g β, 5) gibt auf Zusatz einer h. salzsauren Lsg. von 4 g $HgCl_2$ beim Erkalten ein Gemenge verschiedener Salze. In größter Menge: a) dunkelgrüne, kleine, rhombische Kristalle; b) hellgrüne spitze Nadeln, manchmal Drusen derselben; c) grasgrüne kleine Schüppchen, immer mit Nadeln vermengt. WERNER u. FRÖHLICH (*a. a. O.*, 2233).

a)	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.	
Co	11.94	11.70	11.70
N	11.33	11.30	11.32

8. *Aurichloriddoppelsalz.* $[Co\,pn_2Cl_2]AuCl_4$. — Eine Lsg. von 1 g β, 5) in wenig W. wird mit h. schwach salzsaurer Lsg. von 1 g Aurichlorid versetzt. Beim Stehen scheidet sich ein Nd. ab, der wie üblich gewaschen wird. Ausbeute 1.2 g. — Grasgrüne Nadeln. WERNER u. FRÖHLICH.

	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.
Co	9.56	9.63
Au	31.89	32.44
N	9.08	9.12

9. *Platochloriddoppelsalz.* $[Co\,pn_2Cl_2]_2PtCl_4$. — Eine Lsg. von 2 g β, 5) in wenig W. wird durch eine Lsg. von 2 g K_2PtCl_4 in wenig W. quantitativ gefällt. Ausbeute 3.2 g. — Mattgrünes kleinkristallinisches Pulver; unl. in Wasser. WERNER u. FRÖHLICH (*a. a. O.*, 2232).

	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.
Co	13.19	13.13
Pt	22.01	21.72
N	12.51	12.52

10. *Platichloriddoppelsalz.* $[Co\,pn_2Cl_2]_2PtCl_6$. — Man versetzt eine Lsg. von 3 g säurefreiem Chlorid β, 5) in wenig W. mit einer schwach salzsauren Lsg. von 2 g Platinchlorid in h. W. Beim Stehen tritt Fällung ein. — Tief dunkelgrüne hexagonale Prismen. WERNER u. FRÖHLICH.

	Berechnet.	WERNER u. FRÖHLICH. Gefunden.
Co	12.21	12.47
Pt	20.39	20.42
N	11.59	11.48

11. *Bromid.* $[Co\,pn_2Cl_2]Br,H_2O$. — Eine konz. wss. Lsg. von 1 g β, 5) gibt mit 1/2 g KBr ein mattgrünes Kristallpulver, das abgesaugt und mit A. und Ae. gewaschen wird. Sll. in W.; läßt sich nicht umkristallisieren. WERNER u. FRÖHLICH (*a. a. O.*, 2230).

	Berechnet.	Werner u. Fröhlich. Gefunden.	
Co	15.66	15.74	15.78
N	14.89	15.25	
H_2O	4.78	4.10 (bei 105°)	

12. *Ferricyanid.* $[Co\,pn_2Cl_2]_3[Fe(CN)_6]$. — Aus β, 5) und $K_3Fe(CN)_6$. — Sattgrünes Pulver. Werner u. Fröhlich (*a. a. O.*, 2233).

	Berechnet.	Werner u. Fröhlich. Gefunden.
Cl	20.36	20.62
N	24.09	23.96

13. *Rhodanid.* $[Co\,pn_2Cl_2]SCN$. — Aus wss. β, 5) und KSCN. — Matter hellgrüner Nd. Wird beim Trocknen ohne Gewichtsverlust violett. Verwandelt sich beim Aufbewahren, wohl unter intramol. Umlagerung, zum Teil in ein rotes Salz, zum Teil in eine graue Masse. Werner u. Fröhlich (*a. a. O.*, 2230).

	Berechnet.	Werner u. Fröhlich. Gefunden.
Co	17.56	17.75
N	20.83	20.78

14. *Permanganat.* $[Co\,pn_2Cl_2]MnO_4$. — Eine kalt gesättigte wss. Lsg. von 3 g der Verb. β, 5) wird durch eine h. wss. Lsg. von 3 g $KMnO_4$ sofort gefällt. — Kleinkristallinischer Nd., der beim Erhitzen im Trockenschrank, ebenso beim Berühren mit einem h. Pt-Spatel verpufft. Farbe ähnlich der des $KMnO_4$. Werner u. Fröhlich (*a. a. O.*, 2231).

	Berechnet.	Werner u. Fröhlich. Gefunden.
Mn	13.85	13.54
Co	14.86	14.55

e²) Dichlorodipyridindiamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_2Py_2Cl_2]X$.

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_2Py_2Cl_2]NO_3$. — In der verd. wss. Lsg. von 2) entsteht durch HNO_3 ein in W. wl. Nd., der aus seiner wss. Lsg. durch viel HNO_3 wieder ausgeschieden wird. Werner (*Ber.* 40, (1907) 477).

2. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_2Py_2Cl_2]Cl$. — a) Man erwärmt das Diaquodipyridindiamminchlorid (A, I, g², 4) auf 60°; der grüne Rückstand gibt Analysenwerte, die ungefähr auf die angegebene Formel stimmen. — b) Man überschichtet 1 g Hydroxoaquodipyridindiamminchlorid (A, II, a⁴, 3) mit 8 ccm konz. HCl und erwärmt vorsichtig so lange auf freier Flamme (60° bis 70°), bis HCl eine intensiv blaugrüne Farbe angenommen hat, gießt hierauf von dem ungelösten Rückstand ab und läßt die Fl. erkalten. Aus der Lsg. scheiden sich dunkelgrüne Blätter ab, in denen wahrscheinlich ein saures Chlorid vorliegt. Ueberschichtet man die Kristalle mit W., so lösen sie sich zunächst auf; sehr bald setzt sich aber ein hellgrünes kristallinisches Pulver ab, wohl das neutrale Chlorid. Die verd. wss. Lsg. gibt mit HNO_3 Verb. 1). Werner (*a. a. O.*, 476).

1)	Berechnet.	Werner. Gefunden.	2, a)	Berechnet.	Werner. Gefunden.
Co	15.36	15.26	Co	16.5	15.6
Cl	18.47	18.22	Cl	29.80	28.15
N	18.28	18.43	N	15.66	15.55

k) Chloronitrotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]X$.

Auf Seite 428 ist hinter der Ueberschrift des Abschnittes k) einzufügen:

Allgemeines. — Das von Jörgensen als Nitroaquotetramminchlorid (siehe Seite 361) aufgefaßte rote Salz ist in Wirklichkeit ein Esohydrat

des Chloronitrochlorids (s. unten 1, α)). Das Nitrat der Chloronitroreihe konnte nicht rein erhalten werden. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4119).

1. *Chlorid.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Cl$. — Zu S. 428, Z. 9 v. u. — 20 g Transdinitrotetramminchlorid (A, III, a β, 6) werden mit einer Mischung von 400 ccm W., 100 ccm konz. HCl und 10 g NH_4Cl übergossen und auf freier Flamme in einem Becherglas so lange erwärmt, bis die Entw. von Stickoxyden vollständig aufgehört hat. Aus der dunkelroten Lsg. scheidet sich beim Abkühlen ein kristallinischer roter Nd. ab. WERNER.

Auf S. 429 ist hinter k, 1) einzufügen:

1 α) *Chloridhydrat.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Cl,H_2O$. — Die Darst. und Eigenschaften (vgl. oben) siehe S. 361. — WERNER gelang es, aus diesem Salze durch Fällung der bei 0° frisch dargestellten wss. Lsg. mit KSCN, KBr und KJ die entsprechenden Chloronitrosalze zu erhalten und so die Natur der JÖRGENSEN'schen Verb. sicher zu stellen.

Auf S. 429 ist am Schluß von Abschnitt k) einzufügen:

3. *Bromid.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]Br$. — In eine kalt bereitete Lsg. von 1, α) wird unter Eiskühlung festes KBr eingetragen. Der sofort ausfallende kristallinische Nd. wird abfiltriert und mit A. und Ae. gewaschen. Aus 0.5 g der Verb. 1, α) 0.6 g. WERNER (*a. a. O.*, 4132).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	20.45	20.18
N	24.33	24.15

4. *Jodid.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]J$. Die Lsg. von 1 g der Verb. 1 α) in der 40fachen Menge W. von 0° wird nach raschem Filtrieren mit 5 g festem KJ versetzt. Sofortige Abscheidung eines orangeroten wl. kristallinischen Nd. Ausbeute 0.8 g. Gef. 17.69% Co (ber. 17.60). WERNER.

5. *Rhodanid.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)Cl]SCN$. — Man schüttelt 1 g der Verb. 1, α) mit 40 ccm eiskaltem W., filtriert schnell und versetzt das Filtrat unter Eiskühlung mit 8 g KSCN. Sofortige Abscheidung eines kristallinischen rotbraunen Salzes, das abfiltriert und mit A. und Ae. gewaschen wird. Ausbeute ca. 0.7 g. WERNER (*a. a. O.*, 4131).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	21.38	21.58
N	30.52	30.70

Auf S. 432 ist hinter Abschnitt l) einzufügen:

l[1]) Chloronitrodipyridindiamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_2Py_2(NO_2)Cl]X$.

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_2Py_2(NO_2)Cl]NO_3,H_2O$. — Man verreibt 2 g Dinitrodipyridindiamminkobaltbromid (A, III, b², 3) mit 8 g konz. HCl, versetzt das intensiv rote Prod. mit der zum Auflösen notwendigen Menge W. und sättigt die Lsg. mit NH_4NO_3. — Blaurotes kristallinisches Pulver. Waschen mit A. und Ae.; Trocknen an der Luft. L. in W. mit leuchtend roter Farbe. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 788).

Lufttrocken.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	14.32	14.03
Cl	8.61	8.64
N	20.45	20.67
H_2O	4.37	4.17

p) Bromonitrotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4(NO_2)Br]X$.

Auf S. 437 ist hinter p, 1) einzuschieben:

2. *Bromidhydrat.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)Br]Br,H_2O$. — Von JÖRGENSEN schon dargestellt (s. S. 362), aber irrtümlich als Nitroaquotetramminbromid aufgefaßt. Beim Aufbewahren des trockenen isomeren Nitroaquotetrammminbromids (A, II, c, 8), schneller beim Verreiben mit wenig Wasser. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4127).

Auf S. 438 ist hinter Abschnitt r) einzufügen:

r[1]) Bikarbonatonitrotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4(NO_2)(O\cdot CO_2H)X$.

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)(O\cdot CO_2H)](NO_3),H_2O$. — Man leitet in eine wss. Lsg. von Hydroxonitrotetramminnitrat (A, III, a[1], 1) CO_2 ein. Die rote Farbe der Lsg. verblaßt sehr bald und geht in eine gelbrote über. Gleichzeitig scheidet sich ein Nd. aus. Er wird nach 1 Stde abfiltriert und mit W., A. und Ae. gewaschen. Braungelber kleinkristallinischer Nd. Fast unl. in H_2O. CO_2 ist durch seine Ionenreaktionen nicht nachzuweisen. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4121).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	18.80	19.18
CO_2	14.01	14.29
H	4.83	5.25
N	26.83	26.90

Auf S. 443 ist hinter Abschnitt u) einzufügen:

u[1]) Diisorhodanatodipropylendiaminkobaltisalze. $[Co\,pn_2(NCS)_2]X$.

Allgemeines. — Das Rhodanid gibt leicht die anderen Salze. Bei ihrem Abbau mit Cl bilden sich die Diammindipropylendiaminsalze $[Co\,pn_2(NH_3)_2]X_3$; die SCN-Reste sind also mit den N-Atomen an Co gebunden. WERNER u. DAWE (*Ber.* **40**, (1907) 791).

1. *Chlorid.* $[Co\,pn_2(NCS)_2]Cl,H_2O$. — Man dampft Verb. 5) mit HCl (1 : 1) ein, löst den Rückstand in W. und engt die Lsg. bis zur Kristallisation ein. — Rubinrote, schön ausgebildete, hexagonale Prismen, auch treppenförmig abgestufte, scharf geriefte Formen von rhomboidalem Habitus. Fast unl. in k. W.; ll. in h. W., doch schwerer als 5). Luftbeständig. Rkk. der konz. wss. Lsg.: konz. HCl: unverändertes Chlorid; HBr und KBr: derbe Prismen und rhomboidale Blättchen; KJ: braunrote, rhomboidale Kristalle; H_2PtCl_6: rötlich braunes Pulver, auch u. Mk. anscheinend amorph; $SnCl_2 + HCl$: rötlich gelber Nd., unter der Lupe kleine vierkantige, gerade abgeschnittene Prismen; $SbCl_3 + HCl$: blutrote bis braunrote oft über 1 cm lange Kreuze. — H_2O-Verlust bei 120°: 4.79 %; ber. für 1 Mol. 4.77. WERNER u. DAWE (*Ber.* **40**, (1907) 792).

2. *Antimonchloriddoppelsalz.* $SbCl_4[Co\,pn_2(NCS)_2]$. — Aus wss. Lsg. von 1) mit stark salzsaurer Lsg. von $SbCl_3$, auch bei sehr starker Verdünnung. — Bei langsamem Erkalten h. konz. Lsgg. blutrote, oft über 1 cm lange, stark glänzende, flache Spieße. An der Luft Zers. unter Aufnahme von Wasser. Wl. in W.; gut umkristallisierbar aus h. stark saurem Wasser. WERNER u. DAWE (*a. a. O.*, 794).

1. Wasserfrei.	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.
Co	16.43	16.70
Cl	9.89	10.12
N	23.46	23.60

2.	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.
Co	10.08	10.11
N	13.02	13.25

3. *Bromid.* $[Co\,pn_2(NCS)_2]Br,1\frac{1}{2}H_2O$. — Man dampft eine heiß konz. Lsg. von 1) mit einem Ueberschuß von HBr auf dem Wasserbad ein und

kristallisiert den Rückstand aus W. um. — Gut ausgebildete, auch verzerrte, rhombische dunkelgranatrote Prismen mit starkem Glasglanz; im auffallenden Licht fast schwarz. Verwittert beim Liegen an der Luft, wird undurchsichtig, siegellackrot. — Gef. bei 120°: 6.19% H_2O (ber. 6.27). WERNER u. DAWE (*a. a. O.*, 793).

4. *Jodid.* $[Co\,pn_2(NCS)_2]J,H_2O$. — Man fällt eine heiß konz. wss. Lsg. von 1) oder 5) mit einer Lsg. von KJ (z. B. 6 g Chlorid mit 3.5 g KJ). — Auch aus 1) mit HJ. — Braunrote Kristalle; ll. in W. — Wasserverlust bei 110°: 3.68% (ber. 3.85). WERNER u. DAWE.

3. Wasserfrei.	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.
Co	14.62	14.73
N	20.87	21.11

4. Wasserfrei.	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.
Co	13.10	13.21
N	18.70	19.02

5. *Rhodanid.* $Co\,pn_2(NCS)_2](SCN),H_2O$. — Man gibt eine schwach erwärmte Lsg. von 27 g KSCN in 50 ccm h. W. zu einer schwach erwärmten Lsg. von 30 g neutralem Transdichlorochlorid (A, III, $e^1\beta$, 5) in 250 ccm W., wobei Farbenumschlag nach rubinrot eintritt, filtriert nach 10 Min. langem schwachem Sieden, läßt das Filtrat erkalten, saugt ab, wäscht mit A. und Ae. und kristallisiert aus W. um. Ausbeute 85%. — Leuchtend rubinrote, bis $1\frac{1}{2}$ cm lange, vierkantige Prismen. Wl. in k. H_2O; ll. in h. H_2O. Luftbeständig. Wasserverlust bei 130°: 4.38; 4.48% (ber. 4.51). WERNER u. DAWE (*a. a. O.*, 791).

Wasserfrei.	Berechnet.	WERNER u. DAWE. Gefunden.	
Co	15.46	15.53	15.19
C	28.30	27.70	
H	5.29	5.38	
S	25.20	25.42	
N	25.88	25.73	

Auf S. 445 ist hinter Abschnitt v) einzufügen:

v[1]) Nitroisorhodanatotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4(NO_2)(NCS)]X$.

Allgemeines. Diese Salze sind isomer zu den Nitrorhodanatosalzen (S. 443). Erstere enthalten den Isorhodanatorest — NCS, letztere die Rhodanatogruppierung — SCN. Dementsprechend geben die Isorhodanatonitrosalze beim Abbau mit Chlor Nitropentamminsalze (Xanthosalze), die Rhodanatonitrosalze hingegen unter den gleichen Bedingungen die Nitroaquotetramminsalze, resp. deren Anhydrisierungsprodukte. WERNER (1907).

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)(NCS)]NO_3,H_2O$. — Man fällt die wss. Lsg. von 2) durch festes NH_4NO_3 und reinigt den Nd. durch Umfällen und Umkristallisieren aus h. essigsaurem W. — Fleischfarbiges kleinkristallinisches Salz. Farbe und Löslichkeit wie bei 2). WERNER (*Ber.* 40, (1907) 778).

2. *Bromid.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)(NCS)]Br,H_2O$. — Das Isorhodanatoaquotetramminnitrit (A, II, p^1, 1) wird durch dreistündiges Erhitzen auf 70° bis 80° in das rotorangefarbene Isorhodanatonitrotetramminnitrit übergeführt. Man übergießt dann 65 g Rohprod. mit 200 ccm h. essigsaurem W., filtriert und behandelt den Rückstand noch zweimal auf diese Weise mit je 200 ccm essigsaurem W. Die erste Lsg. erstarrt beim Abkühlen zu einem Kristallbrei des fast reinen Isorhodanatonitronitrits; die beiden anderen Lsgg. geben hauptsächlich Diisorhodanatosalz, welches dem Isorhodanatoaquosalz stets beigemengt ist. Die nach dem Auskristallisieren der Salze erhaltenen drei Mutterlaugen werden mit festem KBr versetzt, wobei sich 2) ausscheidet, welches mit dem durch Ausziehen des Rohprod. gewonnenen und durch Umfällen aus H_2O mit KBr erhaltenen Salz vereinigt wird. Reinigung des rohen Bromids durch Umkristallisieren aus essigsaurem W. und Umfällen mit KBr. — Mkr. fleischfarbige kugelförmige Nadelaggregate;

ziemlich ll. in H_2O. Beim Abbau mit Cl entsteht Nitropentamminsalz (Xanthosalz) (A, II, a). WERNER (*a. a. O.*, 777).

1.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	2.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	18.97	18.56	Co	17.94	18.01
N	31.52	31.84	S	9.89	9.76
			Br	24.32	24.59

3. *Jodid.* $[Co(NH_3)_4(NO_2)(NCS)]J$. — Aus wss. 2) durch KJ. Ist auch nach mehrmaligem Umfällen nicht ganz rein. — Dunkelfleischfarbene mikrokristallinische Aggregate; schwerer l. in W. als 2). WERNER (*a. a. O.*, 778).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	16.48	16.03
N	23.46	23.57
S	8 94	9.33
J	35.43	34.62

x) Chlororhodanatodiäthylendiaminkobaltisalze. $[Co\,en_2(SCN)Cl]X$.

Auf S. 446 ist vor x, 1) einzufügen:

1⁰. *Jodid.* $[Co\,en_2(SCN)Cl]J$. — 2 g von 1) werden in 120 ccm w. W. aufgenommen, wobei zu starkes Erwärmen zu vermeiden ist. Die w. blauviolette Lsg. wird mit 5 bis 6 g festem KJ versetzt und, nachdem sich dieses gelöst hat, filtriert. In einer Kältemischung scheiden sich schöne, glänzende, rotviolette Blättchen ab, die mit A. und Ae. gewaschen werden. — Ziemlich wl. in W. blauviolett. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 779).

1. *Rhodanid.* $[Co\,en_2(SCN)Cl]SCN$. — Zu S. 446, Z. 5. v. u. — Man löst 40 g säurefreies Transdichlorochlorid (A, III, eβ, 3) unter schwachem Erwärmen in 60 ccm W. und versetzt die noch w. Lsg. mit einer w. Lsg. von 40 g KSCN in 30 ccm. W., wobei die Fl. zu einem dicken Brei hellgrüner Kristalle des Dichlororhodanids erstarrt, erhitzt unter kräftigem Umschütteln vorsichtig zum Sieden, versetzt die Lsg., sobald sie tiefviolett bis blauschwarz geworden ist, mit etwas Eiswasser und stellt in eine Kältemischung. — Wl. rotvioletter Kristallbrei, den man absaugt und mit Eiswasser wäscht. WERNER (*a. a. O.*, 778).

2. *Bichromat.* $[Co\,en_2(SCN)Cl]_2Cr_2O_7$. — Man löst 1 g des Jodids vorsichtig in etwa 80 ccm W. und gibt zur Lsg. etwa 10 ccm einer k. konz. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$. — Schöne kleine glänzende schokoladenbraune Blättchen, die mit A. und Ae. gewaschen werden. Wl. in Wasser. WERNER (*a. a. O.*, 779).

1⁰.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.		2.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	14.78	14.69	14.52	Co + Cr	29.26	29.61
N	17.54	17.55		N	18.37	18.45

Verbindungen des Typus $[CoA_4\overset{II}{Y}]X$.

aa) Karbonatotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4(CO_3)]X$.

Auf S. 451 ist hinter 12) einzuschalten:

13. *Oxalat.* $[Co(NH_3)_4(CO_3)]_2C_2O_4$. — Man schlämmt Kobaltooxalat in einem Gemisch von konz. NH_3 und einer gesättigten Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ auf und leitet Luft hindurch; dann dampft man die entstandene tiefviolette Lsg. auf dem Wasserbad unter Zusatz von $(NH_4)_2CO_3$ ein. Das

beim Abkühlen der Fl. auskristallisierte Salz wird in W. gelöst und durch A. wieder ausgefällt. — Blättrige Kristalle, oft in Form von deutlichen sechsseitigen Tafeln. Zeigt über konz. H_2SO_4 und bei 96° keinen Gewichtsverlust. Die wss. Lsg. des Salzes gibt mit $Na_2S_2O_6$, Na_2PtCl_6, K_2PtCl_4, $NaAuCl_4$ und KJ die für Karbonatotetramminsalze nach JÖRGENSEN charakteristischen Ndd. SÖRENSEN (*Studier over Kobaltidoxalater, Kopenhagen* 1899, 110).

			SÖRENSEN.
2Co	118.2	25.57	25.40
$2CO_3$	120.0	25.96	
C_2O_4	88.0	19.04	19.29
$8NH_3$	136.0	29.43	29.26
$[Co(NH_3)_4(CO_3)]_2C_2O_4$	462.2	100.00	

a b) Oxalotetramminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]X$.

Uebersicht. — Zu S. 451, letzte Zeile zuzufügen. — 8. $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]C_2O_4H$, S. 1503. — 9. $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_3[Co(C_2O_4)_3]$,$4H_2O$, S. 1503. — 10. $K[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2$,$2H_2O$, S. 1503. — 11. $K_2[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_4(C_2O_4)]$,$4H_2O$, S. 1504. — 12. $Ba[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_4(C_2O_4)]$, $2H_2O$, S. 1504. — 13. $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2[Co(C_2O_4)_3]Ag$,$2H_2O$, S. 1504. — 14. $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]$ $[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2]$,$2H_2O$, S. 1504. — 15. $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2C_2O_4$,$CoC_2O_4$,$6H_2O$, S. 1504.

Auf S. 453 ist hinter a b, 7) einzufügen:

8. *Saures Oxalat.* $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]C_2O_4H$. — Man kühlt eine Lsg. von 2 g normalem Oxalotetramminoxalat (A, III, a b, 7) in 50 ccm w. 10 %ig. wss. Oxalsäure mit k. W. ab. — Hellrote Blätter. Waschen mit H_2O und A., Ausbeute 1.65 g. Ueber konz. H_2SO_4 keine Gewichtsänderung. Ziemlich wl. in k. W., die wss. Lsg. reagiert stark sauer. SÖRENSEN (*a. a. O.*, 128).

			SÖRENSEN.	
Co	59.1	19.43		19.17
$2C_2O_4$	176.0	57.88	58.01	58.26
H	1.0	0.33		
$4NH_3$	68.0	22.36		
$[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]C_2O_4H$	304.1	100.00		

9. *Trioxalokobaltiat.* $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_3[Co(C_2O_4)_3]$,$4H_2O$. — Man löst 15 g Chlorid (A, III, a b, 3) in 750 ccm W., erwärmt auf 40° bis 50°, setzt 10 g festes Kaliumkobaltioxalat hinzu, rührt um und filtriert schnell. Der beim langsamen Erkalten abgeschiedene kristallinische Nd. besteht aus schwarzen bis schwarzvioletten Kristallen. Sie sind mit dem hellerfarbigen Salz $K[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2$,$2H_2O$ verunreinigt, das durch Behandeln mit W. entfernt wird. Ausbeute 13.8 g. Die Mutterlauge des Gemisches gibt auf Zusatz von A. noch weitere Mengen (3.2 g) von 9). — Verliert über konz. H_2SO_4 nicht an Gewicht. Bei 96° findet tiefergehende Zers. statt. SÖRENSEN (*a. a. O.*, 136).

			SÖRENSEN.	
4Co	236.4	22.72	22.62	22.66
$6C_2O_4$	528.0	50.75		51.01
$12NH_3$	204.0	19.61	19.56	
$4H_2O$	72.0	6.92		
$[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_3[Co(C_2O_4)_3]$,$4H_2O$	1040.4	100.00		

10. *Kalium-di-oxalotetramminkobalti-trioxalokobaltiat.* $K[Co(C_2O_4)_3]$ $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2$,$2H_2O$. — Man löst 10 g des Chlorids (A, III, a b, 3) in 500 ccm W., erwärmt auf 40° bis 50°, setzt 20 g festes Kaliumkobaltioxalat hinzu, rührt um, filtriert schnell und stellt das Filtrat auf einige Stunden in k. W. Es scheidet sich ein glänzender kristallinischer, grauschwarzer bis grauvioletter Nd. ab, der abfiltriert und mit einer gesättigten Lsg. von Kaliumkobaltioxalat in halb verd. A., dann mit halb verd. A. und schließlich mit stärkerem A. gewaschen wird. Ausbeute 13.4 g. — Verliert über konz. H_2SO_4 nicht an Gewicht. Bei 96° findet tiefer gehende Zers. statt. SÖRENSEN (*a. a. O.*, 129).

			Sörensen.	
K	39.1	4.72	4.31	4.42
3Co	177.3	21.40	21.54	
$5C_2O_4$	440.0	53.11	53.28	
$8NH_3$	136.0	16.42	16.69	
$2H_2O$	36.0	4.35		
$K[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2,2H_2O$	828.4	100.00		

11. *Dikalium - oxalotetramminkobalti - trioxalokobaltiat.* $K_2[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_4(C_2O_4)],4H_2O$. — Aus der Mutterlauge von 10) durch Fällen mit A. Man löst 5 g der Verb. 10) bei 25° bis 30° in 700 ccm W., setzt 20 g Kaliumkobaltioxalat hinzu, rührt gut um, filtriert, stellt das Filtrat 3 Stdn. lang in k. W. und fällt das Filtrat vom auskristallisierten Salz (unverändertes Ausgangsprod.) nach und nach mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ Vol. A. — Seideglänzender, graugrüner, blättrig-kristallinischer Nd., dichroitisch. Ausbeute 4.9 g. — Verliert über konz. H_2SO_4 ganz langsam H_2O. Sörensen (*a. a. O.*, 131).

			Sörensen.
2K	78.2	11.36	11.02
2Co	118.2	17.17	17.35
$4C_2O_4$	352.0	51.13	51.15
$4NH_3$	68.0	9.88	9.96
$4H_2O$	72.0	10.46	
$K_2[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_4(C_2O_4)],4H_2O$	688.4	100.00	

12. *Baryum - oxalotetramminkobalti - trioxalokobaltiat.* $Ba[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_4(C_2O_4)],2H_2O$. — Aus den wss. Lsgg. der Verbb. 10) und 11) durch $BaCl_2$. — Voluminöser hellgrüner Nd. von mkr.-kleinen Nadeln. Verliert über konz. H_2SO_4 kein (oder nur äußerst langsam) H_2O. Bei 96° vollständige Zers. Sörensen (*a. a. O.*, 135).

			Sörensen.
Ba	137.4	19.31	19.43
2Co	118.2	16.61	16.39
$4C_2O_4$	352.0	49.47	
$4NH_3$	68.0	9.55	9.24
$2H_2O$	36.0	5.06	
$Ba[Co(C_2O_4)_3][Co(NH_3)_4(C_2O_4)],2H_2O$	711.6	100.00	

13. *Silber-di-oxalotetramminkobalti-trioxalokobaltiat.* $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2[Co(C_2O_4)_3]Ag,2H_2O$. — Aus den wss. Verbb. 10) und 11) durch $AgNO_3$. — Schwerer kristallinischer graugrüner bis schmutziggrüner Nd., der aus Bündeln von mkr.-kleinen Nadeln besteht. Ueber H_2SO_4 und bei 96° wie 12). Sörensen (*a. a. O.*, 133).

			Sörensen.	
3Co	177.3	19.76		
Ag	107.9	12.03	12.20	11.78
$5C_2O_4$	440.0	49.04	48.63	
$8NH_3$	136.0	15.16	15.05	
$2H_2O$	36.0	4.01		
$[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2[Co(C_2O_4)_3]Ag,2H_2O$	897.2	100.00		

14. *Dioxalodiamminkobaltiat.* $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)][Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2],2H_2O$. — Darst. und Eigenschaften dieses Salzes siehe unter (A, V, b', 4).

15. *Kobaltooxalatdoppelsalz des Oxalats.* $CoC_2O_4.[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2C_2O_4,6H_2O$. — Man behandelt 10 g fein gepulverte Verb. 10) auf dem Wasserbad unter häufigem Umrühren mit 500 ccm einer halb konz. Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$, filtriert die schnell entstehende Lsg., die erst schmutzigviolett ist, dann allmählich violettrot wird, und kühlt ab. Reiche Ausbeute. Zur Reinigung löst man das Rohprod. in w. halb konz. wss. $(NH_4)_2C_2O_4$, filtriert und kühlt das Filtrat schnell ab. — Rote, schön ausgebildete, monokline Kristalle; dichroitisch. Verliert über konz. H_2SO_4 langsam 3 Mol. H_2O; bei 96° ziemlich schnell 3 Mol., dann langsam auch die übrigen. Fast unl. in k. H_2O. Sörensen (*a. a. O.*, 139).

			Sörensen.
3Co	177.3	22.93	22.80
$4C_2O_4$	352.0	45.52	45.78
$8NH_3$	136.0	17.59	17.73
$6H_2O$	108.0	13.96	
$CoC_2O_4,[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]_2C_2O_4,6H_2O$	773.3	100.00	

Auf S. 456 ist hinter Abschnitt a c) einzufügen:

a c[1]) Oxaloaquotriamminkobaltisalze. $[Co(NH_3)_3(OH_2)(C_2O_4)]X$.

1. *Nitrat.* $[Co(NH_3)_3(OH_2)(C_2O_4)]NO_3,H_2O$. — Ist vielleicht das von Werner als Oxalodiaquotriamminnitrat beschriebene Salz. Nähere Beschreibung s. S. 400.

2. *Sulfat.* $[Co(NH_3)_3(OH_2)(C_2O_4)]_2SO_4,H_2O$. — Darst. siehe bei der Säure $[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]H,2H_2O$ (A, IV, x, 1). — Seidenglänzende rote Blätter. Ziemlich wl. in k. W. Die wss. Lsg. gibt mit $BaCl_2$ sofort einen Nd.; mit $Ca(C_2H_3O_2)_2$ keine Fällung. Geht durch HCl in das Chlorid der Reihe über. Sörensen (*a. a. O.*, 176, 179).

			Sörensen.	
2Co	118.2	21.64	21.87	
SO_4	96.1	17.59	17.98	
$2C_2O_4$	176.0	32.22	32.54	
$6NH_3$	102.0	18.67		18.73
$3H_2O$	54.0	9.88		
$[Co(NH_3)_3(OH_2)(C_2O_4)]_2SO_4,H_2O$	546.3	100.00		

a d) Verbindungen der Formel $[Co(NH_3)_2D_2H_2]X$.
(Diammindimethylglyoximinsalze.)

Auf S. 457 ist hinter Verb. 4) einzuschalten:

5. *Jodid.* $[Co(NH_3)_2D_2H_2]J$. — Entsteht aus der Jodoverb. (A, IV, q) durch Zusammenbringen mit verd. NH_3 bei Wasserbadwärme. In wenigen Minuten tritt charakteristischer Farbenumschlag ein. Das Rohprod. wird aus viel h. W. umkristallisiert. — Ist identisch mit dem aus dem Chlorid (A, III, a d, 4) dargestellten Jodid. Leitfähigkeit bei 25° und $v = 1000$: $\mu = 91.4$. Gef. 18.64 % N (6.26 im NH_3); ber. 18.71 (6.24). Tschugaeff (*Ber.* 40, (1907) 3501).

IV. Verbindungen der CoA_3-Gruppe.

Uebersicht. Zu S. 464, Z. 9 v. o. ist anzufügen: — p) $[Co(NH_3)(D_2H_2)Br]$, S. 1505. — q) $[Co(NH_3)(D_2H_2)J]$, S. 1506. — r) $[CoPy(D_2H_2)(N_3)]$, S. 1506. — s) $[CoPy(D_2H_2)Cl]$, S. 1506. — t) $[Co(OH_2)(D_2H_2)(NO_2)]$, S. 1506. — u) $[Co(NH_3)(Meae_2H_2)(NO_2)]$, S. 1506. — v) $[Co(OH_2)(C_{14}H_{15}N_3)_2(NO_2)]$, S. 1506. — w) $\left[\begin{matrix}(H_4N_2) & & (N_2H_4)\\ (HO) & CoN_2H_4Co & (OH)\\ (O_2N)_2 & & (NO_2)_2\end{matrix}\right]$, S. 1507. — x) $[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]Me$, S. 1507.

DH_2 = Abkürzung für $\begin{matrix}CH_3.C = NOH\\ \vert\\ CH_3.C = NOH\end{matrix}$; Meae H_2 = Abkürzung für $\begin{matrix}C_2H_5.C = NOH\\ \vert\\ CH_3.C = NOH\end{matrix}$.

Auf S. 470 ist am Schluß des Abschnitts IV) einzufügen:

Verbindungen ohne jonogene Reste.

p) *Bromodimethylglyoximin-amminkobalt.* $[CoNH_3(D_2H_2)Br]$. — Entsteht aus Bromopentamminbromid (A, II, m, 8) und Dimethylglyoxim bei Ggw. von überschüssigem Ammoniumacetat und Essigsäure. Fast theoretische Ausbeute.

Umkristallisieren des Rohprod. aus h. essigsaurem W. — Große, glänzende, rötlichbraune Nadeln. Typischer Nichtelektrolyt. Leitfähigkeit ($t = 25^0$; $v = 2000$): $\mu = 0.80$. Reagiert nur sehr langsam mit $AgNO_3$. Tschugaeff (*Ber.* **40**, (1907) 3498).

q) *Jododimethylglyoximin-amminkobalt.* $[Co(NH_3)(D_2H_2)J]$. — Entsteht aus Aquopentamminjodid (A, I, f, 22) mit Dimethylglyoxim bei Ggw. von überschüssiger Essigsäure in sehr guter Ausbeute. — Dunkelbraune Nädelchen. Das Jod ist nicht so fest gebunden wie das Chlor und Brom in den analogen Verbb. Leitfähigkeit ($t = 25^0$; $v = ?$): $\mu =$ ca. 20. Tschugaeff (*a. a. O.*, 3501).

p)	Berechnet.	Tschugaeff. Gefunden.	
Co	15.27	15.38	
N	18.17	18.17	17.98
Ammoniak-N	3.64	3.86	

q)	Berechnet.	Tschugaeff. Gefunden.	
Co	13.62	13.62	
N	16.21	16.20	16.48
Ammoniak-N	3.24	3.27	

r) *Azoimido-dimethylglyoximin-pyridinkobalt.* $[CoPy(D_2H_2)(N_3)]$. — Darst. analog der des Chlorokörpers $[CoPy(D_2H_2)Cl]$ (A, IV, s). — Rotbraune Kristalle. Auffallend beständig. Fast unl. in W. Der Rest N_3 der Stickstoffwasserstoffsäure ist nicht jonogen gebunden. Tschugaeff (*a. a. O.*, 3503).

s) *Chloro-dimethylglyoximin-pyridinkobalt.* $[CoPy(D_2H_2)Cl]$. — 5 g $CoCl_2$, $6H_2O$ und 5.5 g Dimethylglyoxim werden in 200 ccm sd. 95 $^0/_0$ ig. A. gelöst; die filtrierte noch h. Lsg. wird mit 2 ccm Pyridin versetzt. Man läßt das Ganze 1 bis 1 $^1/_2$ Stdn. an der Luft stehen, filtriert die Kristalle ab und wäscht sie mit W., A. u. Ae. — Gelblichbraune, oft unregelmäßige Kristalle; wl. in H_2O. Nichtelektrolyt. Tschugaeff.

r)	Berechnet.	Tschugaeff. Gefunden.
Co	14.37	14.23
N	27.36	27.31

s)	Berechnet.	Tschugaeff. Gefunden.
Co	14.61	14.60
N	17.39	17.57

t) *Nitro-dimethylglyoximin-aquokobalt.* $[Co(OH_2)(D_2H_2)(NO_2)]$. — Man übergießt die Säure $[Co(D_2H_2)(NO_2)_2]H$ (A, V, c^1, 1) mit der genügenden Menge W. und erwärmt gelinde auf dem Wasserbad. Zunächst geht alles mit bräunlicher Farbe in Lsg.; unmittelbar darauf findet aber reichliche Ausscheidung eines Nd. statt, der nach 15 bis 20 Min. abfiltriert und wenn nötig aus essigsäurehaltigem W. umkristallisiert wird. — Dunkelbraun, schön kristallinisch. Bei mehrstündigem Trocknen bei 100^0 kein Gewichtsverlust. Leitfähigkeit ($t = 25^0$; $v = 1000$): $\mu = 3.0$; also liegt ein Nichtelektrolyt vor. Tschugaeff (*Ber.* **41**, (1908) 2232).

u) *Nitro-methyläthylglyoximin-amminkobalt.* $[Co(NH_3)(Meae_2H_2)(NO_2)]$. — Aus Nitro-, bzw. Nitritopentamminsalzen (A, II, a bzw. b) und Methyläthylglyoxim. Das Rohprod. wird aus h. A. unter Zusatz von Ae. umkristallisiert. — Gelblichbraune Kristalle, deren wss. Lsg. fast nichtleitend ist. Gibt keine NO_2-Ionen-Reaktion. Tschugaeff (*Ber.* **40**, (1907) 3500).

t)	Berechnet.	Tschugaeff. Gefunden.		
Co	16.70	16.97		
N	19.87	19.95	19.65	19.91

u)	Berechnet.	Tschugaeff. Gefunden.
Co	15.51	15.37
N	22.15	22.30

v) *Nitrodi-diazoaminotoluol-aquokobalt.* $[Co(OH_2)(C_{14}H_{15}N_3)_2(NO_2)]$. — Man vermischt 250 ccm Natriumkobaltinitrit-Lsg. (Darst.: Man setzt zu der Lsg. von 112 g krist. Kobaltosulfat in 500 ccm W. 180 g $NaNO_2$ in 300 ccm W. und allmählich 20 ccm Eisessig in 50 ccm W., kühlt nach mehrstündigem Stehen bei 30^0 bis 40^0 auf 0^0 ab, saugt vom Sulfat ab und bringt auf 1 l) mit 230 ccm A., saugt eiskalt vom abgeschiedenen Sulfat ab und setzt eine Lsg. von 33 g p-Toluidin in 130 ccm A. und 100 ccm W. hinzu. Nach 2-tägigem Stehen bei ca. 5^0 findet sich in der Fl. ein Gemisch von Diazoamidotoluol und dunkelgrünen Blättern, die starken Glanz und lebhaften Pleochroismus von gelbgrün nach braun zeigen. Beim Umkristallisieren

aus mäßig w. A. erhält man glänzend schwarze dicke Tafeln von rhombischem Umriß, bisweilen mit pyramidaler Ausbildung. Ausbeute 9 g. — Unl. in W.; l. in w. A. grünbraun; Ae. färbt sich grün mit gelbem Ablauf. Beständig gegen Säuren, Laugen, Alkalisulfid und starkes NH_3. Bei der Zers. mit $NH_2OH.HCl$, wss. NH_3 und A. bei Zimmertemp. entsteht freies Diazoaminotoluol. Beim Erwärmen mit Harnstoff und verd. H_2SO_4 bilden sich 4.93 % N; ber. für eine NO_2-Gruppe 4.88 %. HOFMANN u. BUCHNER (*Ber.* **41**, (1908) 3087).

w) *Hydroxodinitrohydrazinkobalt.* $[(HO)(O_2N)_2(N_2H_4)Co.N_2H_4.Co(N_2H_4)(NO_2)_2(OH)]$. — Eine Lsg. von 15 g Hydrazinsulfat in 70 ccm H_2O wird mit reinem 10 %ig. NaOH gegen Phenolphtalein alkal. gemacht und in der Eiskälte mit 80 ccm der unter v) angegebenen Lsg. von Natriumkobaltinitrit versetzt. Es entsteht zunächst ein braungelber Nd., der dann unter Gasentwicklung mit tief violettroter Farbe in Lsg. geht. Nach 3 Stdn. trennt man das abgeschiedene dunkelpurpurne Kristallpulver von der intensiv violettroten, schwach alkal. reagierenden Fl., wäscht mit k. W. vollkommen aus und trocknet auf Thon in der Luftleere über CaO und später über P_2O_5. — Fast schwarze, in dünnen Schichten purpurrote, nadelige Aggregate. Verpufft beim Erwärmen unter starker Lichtentwicklung. Fast unl. in W. Wird beim Erhitzen mit W. zersetzt. HOFMANN u. BUCHNER (*a. a. O.*, 3089).

v)	Berechnet.	HOFMANN u. BUCHNER. Gefunden.
Co	10.29	10.08
C	58.64	58.78
H	5.60	6.15
N	17.10	17.28

w)	Berechnet.	HOFMANN u. BUCHNER. Gefunden.
Co	27.31	27.41
N	32.41	32.67

Verbindungen des Typus $[Co\overset{II}{A_3}\overset{II}{Y}\overset{II}{Y}]Me$.

x) Dioxalotriamminkobaltiate. $[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]Me$.

Allgemeines. — Die Konstitution des komplexen Radikals $[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]^I$ ist so aufzufassen, daß der eine Oxalsäurerest zwei, und der andere eine Koordinationsstelle besetzt. Es liegt hier der einzige bisher bekannte Fall vor, daß ein Triamminkobaltkomplex Bestandteil eines negativen Radikals ist.

1. *Säure.* $[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]H,2H_2O$. — 20 g Dichloroaquotriamminchlorid (A, III, g, 4 α), 50 g krist. Oxalsäure und 300 ccm W. werden in einer Schale auf dem Wasserbad so erhitzt, daß die Temp. der M. stetig 50° bis 60° bleibt. Man erhält das indigoblaue Salz $[Co(NH_3)_3(C_2O_4)Cl],{}^1/_2H_2O$ (A, III, z). Dampft man nun mehrere Male bei der angegebenen Temp. unter Zusatz von W. zur Trockene ein, so verwandelt sich das Salz in ein rotes, in k. W. wl. Pulver, welches durch Waschen mit k. H_2O von Oxalsäure befreit wird. Beim Behandeln des roten Pulvers mit 3 %ig. NH_3 geht ein Teil mit dunkelroter Farbe in Lsg.; übersättigt man nun die Lsg. mit Oxalsäure, so fällt die Dioxalosäure als hochroter, kristallinischer Nd. aus. Ausbeute 5.0 g. — Aus der Mutterlauge kristallisiert auf Zusatz von HCl und A. hellrotes, voluminöses $[Co(NH_3)_3(OH_2)Cl_2][Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]$. Der in 3 %ig. NH_3 unl. Teil des roten Pulvers geht beim Behandeln mit 80° bis 90° w. 10 %ig. H_2SO_4 in Lsg. Aus dieser Lsg. scheiden sich beim Abkühlen seidenglänzende, rote Blätter von $[Co(NH_3)_3(OH_2)(C_2O_4)]_2SO_4,H_2O$ (A, III, a c', 2) ab; deren Mutterlauge gibt auf Zusatz von A. noch mehr von dem Sulfat. — Hochroter, kristallinischer Nd.; u. Mk. vier- oder sechsseitige, gewöhnlich fast gerade abgeschnittene Prismen. Wl. in W.; die Lsg. reagiert nur schwach sauer. Ll. in wss. NH_3 mit schön roter oder violettroter Farbe. Ll. in wss. NaOH. Durch konz. HCl entsteht Dichloroaquotriamminchlorid (A, III, g, 4 α). SÖRENSEN (*Studier over Kobaltidoxalater, Kopenhagen* **1899**, 174, 176).

			Sörensen.
Co	59.1	18.29	18.17
$2C_2O_4$	176.0	54.47	54.36
H	1.0	0.31	
$3NH_3$	51.0	15.78	15.82
$2H_2O$	36.0	11.15	
$[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]H,2H_2O$	323.1	100.00	

2. *Natriumsalz.* $[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]Na,4H_2O$. — Man übergießt 3 g der Säure 1) mit 10 ccm W., gibt tropfenweise unter gutem Umrühren etwa die ber. Menge wss. NaOH hinzu, filtriert und fällt durch A. Ausbeute 3.0 g. — Hochroter, blättriger, kristallinischer Nd., u. Mk. vier- und sechsseitige Blätter u. Tafeln. Bei gewöhnlicher Temp. l. in ungefähr 20 T. W. Eine wss. Lsg. 1:60 hat eine schöne violettstichig rote Farbe und gibt mit $BaCl_2$, $Ca(C_2H_3O_2)_2$, $AgNO_3$ und $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ charakteristische Ndd. Sörensen (*a. a. O.*, 177).

			Sörensen.
Na	23.1	6.06	5.77
Co	59.1	15.50	15.67
$2C_2O_4$	176.0	46.17	46.41
$3NH_3$	51.0	13.38	13.59
$4H_2O$	72.0	18.89	
$[Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]Na,4H_2O$	381.2	100.00	

3. *Dichloroaquotriamminkobaltisalz.* $[Co(NH_3)_3(OH_2)Cl_2][Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]$. — 1. Darst. siehe unter 1). — 2. Man versetzt eine Lsg. von 2) mit festem Dichloroaquotriamminchlorid $[Co(NH_3)_3(OH_2)Cl_2]Cl$ (A, III, g, 4 α) und gleich darauf mit wenig A. — Hellrotes, voluminöses Salz; u. Mk. schmale Blätter und Nadeln, die oft zu Sternen und Rosetten zusammengewachsen sind. — Ist isomer mit dem indigoblauen Salz $Co(NH_3)_3(C_2O_4)Cl,{}^1/_2H_2O$ (A, III, z, Anm.). Sörensen (*a. a. O.*, 175, 181).

			Sörensen.
2Co	118.2	24.36	24.55
2Cl	71.0	14.63	14.39
$2C_2O_4$	176.0	36.28	36.57
$6NH_3$	102.0	21.02	20.89
H_2O	18.0	3.71	
$[Co(NH_3)_3(OH_2)Cl_2][Co(NH_3)_3(C_2O_4)_2]$	485.2	100.00	

V. Verbindungen der CoA_2-Gruppe.

Auf S. 475 ist hinter Abschnitt a) einzufügen:

a[1]) Tetranitrodi-p-toluidinkobaltiate. $[Co(CH_3.C_6H_4.NH_2)_2(NO_2)_4]Me$.

1. *p-Toluidinsalz.* $[Co(CH_3.C_6H_4.NH_2)_2(NO_2)_4]H,NH_2.C_6H_4.CH_3$. — Man versetzt 250 ccm einer Lsg. von $Na_3Co(NO_2)_6$ (zu ihrer Darst. gibt man zu einem Gemisch der Lsgg. von 112 g krist. Kobaltsulfat in 500 ccm W. und 180 g $NaNO_2$ in 300 ccm W. langsam eine Lsg. von 20 ccm Eisessig in 50 ccm W., kühlt nach mehrstündigem Stehen bei 30° bis 40° auf 0° ab, saugt vom Sulfat ab und bringt auf 1 l) mit 150 ccm A. und dann unter Eiskühlung mit einer Lsg. von 33 g p-Toluidin, 5 g Natriumacetat, 10 g Eisessig in 130 ccm A. und 100 ccm W. Binnen 12 Stdn. scheidet sich in der Kälte ein Gemisch von gelbem Diazoaminotoluol und roten Kristallen ab. Man saugt ab, wäscht mit W. und wenig A. und löst dann das Diazoamidotoluol mit Ae. völlig fort. Ausbeute 15 g. — Bräunlichrote, spitz zulaufende, derbe Prismen; wl. in W. oder A.; fast unl. in Ae. Die Anwesenheit von $4NO_2$-Gruppen wurde mittels Harnstoff und H_2SO_4 festgestellt. Gef. 18.9% N; ber. 19.8. Bei der Spaltung mit alkohol. NH_3 wird p-Toluidin und kein Diazoaminotoluol

erhalten; auch KNO_2-Lsg. treibt p-Toluidin aus unter B. von Kaliumkobaltinitrit. HOFMANN u. BUCHNER (*Ber.* 41, (1908) 3086).

	Berechnet.	HOFMANN u. BUCHNER. Gefunden.	
Co	10.44	10.43	10.66
C	44.60	44.96	
H	4.95	4.82	
N	17.34	17.51	

a[2]) Tetranitro-dinitrosohydrazinkobaltiate (?). $[Co(NO_2)_4(NONH)_2]Me$.

1. *Natriumsalz.* $[Co(NO_2)_4(NONH)_2]Na$. — Das Natriumhydrazinsalz der Hexanitrokobaltisäure $[Co(NO_2)_6]NaN_2H_6$ wird etwa 16 Stdn. in der Luftleere über H_2SO_4 getrocknet. Es hinterbleiben dunkelpurpurviolette glänzende, pseudomorphe Kristalle zurück, die über P_2O_5 gewichtskonstant sind. — Gef. 16.6 % Co, in Uebereinstimmung mit der Theorie. Die beim Behandeln mit Harnstoff und H_2SO_4 entwickelte Gasmenge von $N_2 + CO_2$ stimmt ebenfalls auf die angegebene Formel. Der Rest $(NONH)_2$ wird als Dinitrosohydrazin angesprochen. HOFMANN u. BUCHNER (*a. a. O.*, 3088).

Auf S. 475 ist am Schlusse anzufügen:

b[1]) Dioxalodiamminkobaltiate. $[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2]Me$.

Allgemeines. — Sind die vollständigen Analoga der Tetranitrodiamminkobaltiate $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]Me$ und der Oxalodinitrodiamminkobaltiate $[Co(NH_3)_2(NO_2)_2(C_2O_4)]Me$.

1. *Ammoniumsalz.* $[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2](NH_4),H_2O$. — Man behandelt 3) mit kalt gesättigtem wss. NH_4Cl und fällt die filtrierte Lsg. mit A. Zur Reinigung wäscht man mit 80 %ig. A., löst in möglichst wenig W., setzt das doppelte Vol. einer Lsg. von NH_4Cl in 80 %ig. A. zu und rührt um. — Rotvioletter bis violetter kristallinischer Nd.; u. Mk. Bündel von Nadeln oder dünnen Blättern. L. in etwa 10 T. W. dunkelviolett. Die gesättigte Lsg. gibt charakteristische Ndd. mit einer gesättigten Lsg. von NH_4Cl in 80 % A., mit gesättigtem wss. $KC_2H_3O_2$, mit $Ca(C_2H_3O_2)_2$, mit $BaCl_2$, mit $AgNO_3$, mit $Co(NO_3)_2$, mit $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_5(OH_2)]_2(SO_4)_3$, $[Co(NH_3)_4(C_2O_4)]Cl$. Beim Behandeln mit konz. HCl entsteht Dichlorodiaquodiamminchlorid (A, III, i, 3). SÖRENSEN (*Studier over Kobaltidoxalator, Kopenhagen,* 1899, 184).

			SÖRENSEN.	
Co	59.1	19.37	19.35	
$2C_2O_4$	176.0	57.69		57.62
$3NH_3$	51.0	16.72	16.55	16.65
H	1.0	0.32		
H_2O	18.0	5.90		
$[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2](NH_4),H_2O$	305.1	100.00		

2. *Kaliumsalz.* $K[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2],H_2O$. — Aus 1) und Kaliumacetat. — Sehr voluminöser Nd. von rotvioletter bis violetter Farbe. SÖRENSEN (*a. a. O.*, 185, 186).

3. *Saures Kobaltosalz.* $CoH[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2],10H_2O$. — Man erwärmt 20 g Dichlorodiaquodiamminchlorid (A, III, i, 3), 40 g krist. Oxalsäure und 200 ccm W. in einem Becherglas auf dem Wasserbad vorsichtig so, daß die Temp. der M. 50° bis 60° beträgt, filtriert nach 6 Std. etwas Kobaltooxalat ab und läßt das tief rotviolette Filtrat erkalten. — Violette Kristalle, die mit 80 %igem A. und zuletzt mit starkem A. gewaschen werden. Die wss. Lsg. reagiert sauer. Mit NaOH scheidet sich $Co(OH)_2$ aus. NH_4Cl gibt 1), das auch aus der Mutterlauge von 3) durch Zusatz einer gesättigten Lsg. von NH_4Cl in 80 % ig. A. entsteht. SÖRENSEN (*a. a. O.*, 182).

2.			Sörensen.
K	39.1	11.99	11.68
Co	59.1	18.11	18.00
$2C_2O_4$	176.0	53.95	53.77
$2NH_3$	34.0	10.42	10.47
H_2O	18.0	5.52	
$[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2]K,H_2O$	326.2	100.00	

3.	Berechnet.	Sörensen. Gefunden.
Co	22.57	22.84
C_2O_4	50.41	50.13
NH_3	9.74	8.97

4. *Oxalotetramminkobaltisalz.* $[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2][Co(NH_3)_4(C_2O_4)].2H_2O$. — Man löst 1.0 g Oxalotetramminchlorid (A, III, a b, 3) auf dem Wasserbad in 100 ccm W. und filtriert die etwa 70° w. Lsg. in eine Lsg. von 1.2 g von 1) in 50 ccm W. — Beim Abkühlen schweres, dunkelrotes Salz, welches u. Mk. aus Nadeln und dünnen Blättern besteht, die gewöhnlich Büschel oder Rosetten bilden. Waschen mit k. W. und dann mit A. — Durch konz. HCl in Dichlorodiaquodiamminchlorid (A, III, i, 3) und Dichlorotetramminchlorid (Praseochlorid) (A, III, d, 8) gespalten. Sörensen (*a. a. O.*, 187).

			Sörensen.
2Co	118.2	22.72	22.55
$3C_2O_4$	264.0	50.75	50.57
$6NH_3$	102.0	19.61	19.59
$2H_2O$	36.0	6.92	
$[Co(NH_3)_2(C_2O_4)_2][Co(NH_3)_4(C_2O_4)],2H_2O$	520.2	100.00	

c[1]) Dinitrodimethylglyoximinkobaltiate. $[Co(NO_2)_2D_2H_2]Me$.

Die Konstitution entspricht derjenigen der Erdmann'schen Salze $[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]Me$, indem je ein Dimethylglyoximrest DH = $\begin{matrix} CH_3\cdot C = N-O- \\ | \\ CH_3\cdot C = N-OH \end{matrix}$ sich mit dem O-At. der einwertigen CNO-Gruppe valenzartig und mit der Oximgruppe C = NOH koordinativ an das Co-At. bindet. Tschugaeff.

1. *Säure.* $[Co(NO_2)_2D_2H_2]H,H_2O$. — Man fällt eine 5 % bis 10 % ige Lsg. von 8) mit HCl und wäscht den Nd. mit k. W. chlorfrei. — Mkr. dicke hexagonale Täfelchen oder kurze Prismen; ziemlich wl. in W. und in A.; nicht unzersetzt umkristallisierbar. Die konz. wss. Lsg. gibt mit HCl unveränderte Säure. Sie ist stark jonisiert, rötet Lackmus und treibt CO_2 aus Karbonaten aus; Ionisation bei $v = 250$ l etwa 88 %. Leitfähigkeit bei 25°:

v	250	500	1000	2000
μ	338.1	341.4	340.1	338.3

Tschugaeff (*Ber.* 41, (1908) 2231).

	Berechnet.	Tschugaeff. Gefunden.			
Co	14.74	14.64	14.72		
N	21.04	21.09	21.08	20.98	20.66

2. *Ammoniumsalz.* $(NH_4)[Co(NO_2)_2D_2H_2].H_2O$. — Man versetzt eine 10 % ige wss. Lsg. von 8) mit überschüssigem NH_4Cl und kristallisiert aus h. W. um. — Bräunlichgelbe Nädelchen. Elektrische Leitfähigkeit in wss. Lsg. (25°): $\mu = 92.1$, 94.1 bei $v = 1000$, 2000. Tschugaeff (*a. a. O.*, 2230).

Wasserhaltig.	Berechnet.	Tschugaeff. Gefunden.
Co	14.14	14.31
C	23.00	23.41
H	4.83	5.01
H_2O	4.32	4.02 (bei 100°)

Wasserfrei.	Berechnet.	Tschugaeff. Gefunden.	
C	24.04	24.45	
H	4.54	4.55	
N	24.61	24.69	24.48

3. *Aethylammoniumsalz.* $(NH_3C_2H_5)[Co(NO_2)_2D_2H_2]H_2O$. — Aus 8) und Aethylaminchlorhydrat in konz. wss. Lsg.; Umkristallisieren des Rohprod. aus h. Wasser. Tschugaeff.

4. *Diisobutylammoniumsalz.* $(NH_2(C_4H_9)_2)[Co(NO_2)_2D_2H_2]$. — Darst. wie 3). — Kleine, bräunliche Nädelchen; namentlich in der Wärme l. in W. und Alkohol. TSCHUGAEFF (*a. a. O.*, 2231).

3.	Berechnet.	TSCHUGAEFF. Gefunden.		
Co	13.24	13.24		
C	26.94	26.96		
H	5.43	5.33		
N	22.06	22.30	22.11	22.27
Amin-N	3.15	3.05		

4.	Berechnet.	TSCHUGAEFF. Gefunden.	
Co	11.53	11.74	
C	37.53	37.90	
H	6.70	6.76	
N	19.21	19.42	19.57
Amin-N	2.75	2.73	

5. *Kaliumsalz.* $K[Co(NO_2)_2D_2H_2]$. — Elektrische Leitfähigkeit in wss. Lsg. (t = 25°) 91.8, 93.4 bei $v = 500$, 1000. TSCHUGAEFF (*a. a. O.*, 2228).

6. *Rubidiumsalz.* $Rb[Co(NO_2)_2D_2H_2]$. — Elektrische Leitfähigkeit (t = 25°) 95.3, 96.8, 97.4 bei $v = 500$, 1000, 2000. TSCHUGAEFF.

7. *Cäsiumsalz.* $Cs[Co(NO_2)_2D_2H_2]$. — Elektrische Leitfähigkeit (t = 25°) 95.5, 97.5 bei $v = 1000$, 2000. TSCHUGAEFF.

8. *Natriumsalz.* $Na[Co(NO_2)_2D_2H_2]$. — 25 g Natriumkobaltihexanitrit werden in etwa 10 %ig. wss. Lsg. mit 18 bis 20 g Dimethylglyoxim bei Wasserbadwärme unter häufigem Umschütteln digeriert. Wenn keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen, erwärmt man noch 10 bis 15 Min., kühlt ab, entfernt das überschüssige Dioxim an der Saugpumpe und wäscht mit k. W. nach. Die vereinigten Filtrate werden stark eingedampft und der Kristallisation überlassen. Man gewinnt so etwa 20 g fast reines Salz 8), welches noch aus 90 bis 95 %ig. A. umkristallisiert werden kann. — Elektrische Leitfähigkeit der wss. Lsg. (t = 25°) 65.8, 66.5, 68.4 bei $v = 500$, 1000, 2000. TSCHUGAEFF (*a. a. O.*, 2230). [Analysen werden nicht mitgeteilt.]

B. MEHRKERNIGE KOBALTIAMMINE.

Auf S. 479 ist die Ueberschrift a) folgendermaßen (und nach ihr die einzelnen Formeln) zu ändern:

a) Dodekammin-hexoltetrakobaltisalze. $\left[Co\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}>Co(NH_3)_4\right)_3\right]X_6$.

Uebersicht. — Diese lautet jetzt: — 1. $[Co_4(OH)_6(NH_3)_{12}](NO_3)_6,2H_2O$, S. 479. — 2. $[Co_4(OH)_6(NH_3)_{12}](SO_4)_3,9H_2O$, S. 479 u. 1511. — 3. $[Co_4(OH)_6(NH_3)_{12}](S_2O_6)_3,4H_2O$, S. 479 u. 1512. — 4. $[Co_4(OH)_6(NH_3)_{12}](SiFl_6)_3,4H_2O$, S. 480. — 5. $[Co_4(OH)_6(NH_3)_{12}]Cl_6,2H_2O$, S. 480 u. 1513. — 6. $[Co_4(OH)_6(NH_3)_{12}](PtCl_6)_3,4H_2O$, S. 480.

Allgemeines. — Auf S. 479 ist an Stelle von Z. 8 bis 11 v. o. zu setzen: — Nach WERNER können diese Salze unmöglich die ihnen von JÖRGENSEN zugeschriebenen Konstitutionsformeln haben. Sie besitzen keine freien Hydroxylgruppen und zeigen auch nicht den Charakter von Aquosalzen. Ferner läßt sich durch quantitative Spaltungsversuche nachweisen, daß sämtliches NH_3 in Form von Tetramminkobaltresten im Mol. vorhanden ist, daß sich also Diamminkobaltradikale nicht am Aufbau der Verbb. beteiligen. WERNER findet schließlich, daß das gesamte chemische Verhalten der JÖRGENSEN'schen komplexen Salze nur mit obiger Konstitutionsformel vereinbar ist. Sie gehören demnach zur Klasse der Ol-Salze und schließen sich eng an die äthylendiaminhaltigen Verbindungen $\left[Co\left(\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{OH}>Co\,en_2\right)_3\right]X_6$ und an die Dioloctamminsalze $\left[(H_3N)_4Co\genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot OH \cdot}{\cdot OH \cdot}Co(NH_3)_4\right]X_4$ an.

2. *Sulfat.* $[Co_4(OH)_6(NH_3)_{12}](SO_4)_3,9H_2O$. — Zu S. 479, Z. 8 von Abschnitt 2). — a) Man erhitzt Verb. A, III, m, 6) vorsichtig mit wenig W.; unter Entw. von Br nimmt das dunkelgrüne Salz eine rotbraune Farbe an und löst sich ziemlich rasch mit der gleichen Farbe auf, die bei völliger Lsg. fast schwarz wird. Aus der sofort filtrierten Lsg. scheiden sich sehr schnell schwarze glänzende Kristalle ab, die nach einigen Stunden abgesaugt und zuerst mit verd., dann mit 95 %ig. A. und schließlich mit Ae.

gewaschen werden. Man erhält so rohes Bromid der Reihe, welches mit $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. umgesetzt wird. — Dunkelbraunviolette, blättrige Kristalle. Fast unl. in Wasser. WERNER (*Ber.* 40, (1907) 2113).

b) Eine Lsg. von 2 g Diaquotetramminsulfat in 30 ccm h. essigsaurem W. wird mit 1 ccm Pyridin versetzt und zum Sd. erhitzt. Sobald die Fl. braun und etwas trübe geworden ist, unterbricht man das Kochen und filtriert schnell. Beim langsamen Erkalten scheiden sich glänzende, dunkelbraunviolette Blättchen ab, die mit W., A. und Ae. gewaschen werden. WERNER (*a. a. O.*, 2114).

Auf S. 479 ist hinter Z. 16 v. u. einzufügen:

c) *Spaltungen.* Verreibt man Verb. 2) in der Kälte mit konz. HCl, so geht sie in blaßrotes Diaquotetramminchlorid $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]Cl_3$ (A, I, g, 5) über. Gef. 81.1% Diaquochlorid; unter der Voraussetzung, daß von den 4Co-At. des komplexen Sulfats 3 als Diaquosalz auftreten, ber. 89.6%. Analysen des Spaltungsprod.: α) rohes Salz, β) mit HCl umgefällt:

	Berechnet.	Gefunden. α)	β)	
Co	22.00	22.04	21.9	
N	20.70	20.46	20.7	20.6
Cl	39.5	41.0		

Die Cl-Atome des durch Spaltung gewonnenen Chlorids haben sämtlich Ionencharakter. — Beim Verreiben des Sulfats mit HCl wird Cl frei. Gef. 3.98, 3.98, 3.94, 4.00% Cl; unter der Voraussetzung, daß auf 4 Co-At. 1 At. Cl frei wird, daß also 1 Co-At aus dem drei- in den zweiwertigen Zustand übergeht, ber. 3.93%. Dieses Resultat steht in Uebereinstimmung mit der angegebenen Konstitutionsformel des Sulfats, indem nur das nicht mit NH_3 verbundene Co-At. beim Verreiben mit HCl seinen Wertigkeitszustand von 3 auf 2 reduziert. Erst beim Kochen mit HCl gehen auch die Co-Atome der drei Tetramminkobaltireste in den zweiwertigen Zustand über. Gef. 10.82% Cl; ber. für 3 At. 11.79%. — Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 wird O frei; gef. 0.85%; ber. unter der Annahme, daß sich auf 4 At. Co $^1/_2$ At. O entwickelt: 0.888%. Erwärmt man mit konz. H_2SO_4, so entwickeln sich O und N. Gemäß der Konstitutionsformel sollten $^1/_2$ At. O und 1 At N auftreten; ber. unter dieser Voraussetzung 0.80% O und 1.41% N; gef. 0.77; 0.81; 0.90; 0.80% O; 1.34; 1.32; 1.28; 1.33% N. — Erhitzt man mit Oxalsäure und verd. H_2SO_4, so wird die Oxalsäure zu CO_2 oxydiert; dieser Oxydationsprozeß verläuft so, daß 1 Mol. des Sulfats 1 Mol. Oxalsäure oxydiert. Es muß hier eine verwickelte Rk. vorliegen. WERNER (*a. a. O.*, 2115).

a) Bei 96° getrocknetes Salz (Tetrahydrat)	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	b) Ueber $CaCl_2$ getrocknetes Salz (Hexahydrat)	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	26.16	26 25	Co	25 05	25.04	25.02
N	18.62	18.49	N	17.83	17.9	
			S	10.19	9.97	

Wasserverlust von a) bei 98°: 9.22%; berechnet für 5 Mol. H_2O: 9.07%.

3. *Dithionat.* $[Co_4(OH)_6(NH_3)_{12}](S_2O_6)_3,4H_2O$. — Zu S. 479, Z. 8 v. u. — Man versetzt eine Lsg. von 2 g Diaquotetramminchlorid (A, I, g, 5) in 30 bis 40 ccm schwach essigsaurem W. mit 2 g festem $Na_2S_2O_6$ und einigen Tropfen Pyridin, erhitzt zum Sieden und läßt die Lsg., sobald sie schmutzigbraun wird und Kristalle abzusetzen beginnt, erkalten. Schwerer Nd. von glänzenden grau- bis schwarzvioletten Kriställchen. Waschen mit H_2O, A. und Ae. Ausbeute sehr gut. WERNER (*a. a. O.*, 2118).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	21.57	21.58	21.69
N	15.35	15 36	15.43
S	17.55	17.48	

5. *Chlorid.* $[Co_4(OH)_6(NH_3)_{12}]Cl_6.2H_2O$. — Zu S. 480, Z. 12 von Abschnitt 5). — Bei der Spaltung mit HCl in der Kälte entsteht nur Diaquotetramminchlorid (A, I, g, 5) und kein Chloroaquosalz; gleichzeitig wird Cl frei; und zwar 4.00% (für 1 At. Cl auf 4 At. Co ber. 3.95%). Es geht somit von den 4 Co-At. des komplexen Mol. eines (dasjenige, welches kein NH_3 gebunden hat) aus dem dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand über. WERNER.

Auf S. 480 ist hinter Abschnitt a) einzufügen:

a[1]) Hexaäthylendiaminhexoltetrakobaltisalze. $\left[Co\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>Co\,en_2\right)_3\right]X_6$.

Allgemeines. — Entsprechen in ihrer Zus. und ihren Eigenschaften durchaus den ammoniakhaltigen Hexoltetrakobaltsalzen $\left[Co\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>Co(NH_3)_4\right)_3\right]X_6$. Geben bei der Spaltung mit Säuren Diaquodiäthylendiaminkobaltsalze $[Co\,en_2(OH_2)_2]X_3$, und zwar, was sterisch von Wichtigkeit ist, die Cismodifikation derselben.

1. *Nitrat.* $[Co_4(OH)_6en_6](NO_3)_6,3H_2O$. — a) *Roh*: Man fügt zu einer k. filtrierten Lsg. von 145 g krist. Kobaltnitrat in 150 ccm W. 300 ccm einer 10%ig. wss. Aethylendiamin-Lsg., rührt die braunrote Lsg. gut durch, filtriert von geringen Mengen CoO ab, gibt das Filtrat in eine flache Schale und stellt es zur Oxydation an einen luftigen Ort. Nach 2 Tagen trennt man lange braune Nadeln von der Mutterlauge. Ausbeute ca. 18 g. Die Mutterlauge gibt beim Eindunsten an der Luft noch weitere Mengen des Salzes. Beträgt das Vol. der Fl. noch etwa 1/3 des ursprünglichen, so beginnt sich ein helleres, fahlbraunes Salz auszuscheiden. Beim noch weiteren Eindunsten gewinnt man immer rötlicher gefärbtes Salz; die Farbe der letzten Fraktionen ist rotbraun. Die ersten Fraktionen bestehen aus der fast reinen Verb. 1). Beim Umkristallisieren der fahlbraunen Fraktion aus W. von 60° erhält man noch geringe Mengen dieses komplexen Nitrats, das sich aber nur schwer von beigemischtem gelbem Triäthylendiaminkobaltnitrat trennen läßt. Aus den letzten, rotbraunen Fraktionen kann man durch fraktionierte Kristallisation ein hellrotes komplexes Salz, das Tetraäthylendiamin-tetrolkobaltodikobaltinitrat isolieren. Aus 145 g Kobaltnitrat werden etwa 39 bis 45 g braunes Salz, 8 bis 11 g Gemisch von braunem und gelbem Salz und 3 bis 5.5 g hellrotes Salz erhalten. — b) *Rein*: 10 g des braunen Salzes werden in 35 ccm W. von 50° gelöst; die filtrierte tiefbraune Lsg. gibt beim langsamen Erkalten lange, spitze Nadeln, die nochmals auf die gleiche Weise umkristallisiert werden. Ausbeute 6 g. — Lange, dunkelbraune, schwach durchscheinende Nadeln mit starkem Oberflächenglanz. Verliert bei 60° ohne wesentliche Aenderung des Aussehens 3 Mol. H_2O. Ziemlich ll. in k. W. mit dunkelbrauner Farbe. Bei der Einw. von konz. HCl entsteht violettes Cisdichlorochlorid (A, III, e α, 3), dem sich aber bald das grüne Transisomere (A, III, e β, 4) beimischt. Eine 10%ige wss. Lsg. zeigt folgende Rkk.: KBr: rotbraune, glänzende, kristallinische Fällung; KJ: glänzender, dunkelbrauner Nd.; $PtCl_4$: hellbrauner voluminöser Nd.; $NaNO_3$: Fällung des Nitrats; KSCN: feine glänzende braune Kristalle; $NaNO_2$, Na_2SO_4, $Na_2S_2O_6$, NH_4Cl fällen nicht. — c) *Spaltung:* Beim Eindampfen mit mäßig verd. HCl entwickelt sich reichlich Cl, und es bleibt ein Gemenge von $CoCl_2$ und Transdichlorochlorid $[Co\,en_2Cl_2]Cl$ zurück. Letzteres Salz wird in das Nitrat $[Co\,en_2Cl_2]NO_3$ übergeführt und als solches gewogen; im Filtrat des Dichloronitrats bestimmt man die gebildete Menge $CoCl_2$. Gef. Dichloronitrat 80.71%; ber. 83.32. Gef. Co (von $CoCl_2$) 5.77%; ber. 5.24. — Verreibt man mit bei 0° gesättigter HCl, so

tritt heftige Entw. von Cl ein, und es bildet sich eine tiefgrünlichviolette, dann mehr blaurote Lsg., aus der auf Zusatz von ganz wenig W. nach kurzer Zeit das Cisdiaquochlorid $[Co\,en_2(OH_2)_2]Cl_3,2H_2O$ als rubinrotes Salz auskristallisiert. Ausbeute etwa 2 g aus 3 g Nitrat. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 2119, 2121).

Getrocknet über H_2SO_4 (Trihydrat)	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	20.99	20.80	20.95
C	12.81	12.79	12.56
H	5.34	5.45	5.53
N	22.48	22.50	22.44

2. *Chlorid.* $[Co_4(OH)_6en_6]Cl_6,xH_2O$. — Man löst 118 g $CoCl_2,6H_2O$ in 150 ccm W., fügt 300 g 10%ig. Aethylendiamin zu, rührt durch, filtriert von geringen Mengen Kobaltoxyden ab, überläßt das Filtrat 24 Stdn. in einer flachen Schale an einem luftigen Ort der Oxydation, löst in der Fl. etwa 200 g NaCl, filtriert nach etwa 2 Stdn. ein gelblichrotes Salz ab und läßt die Mutterlauge eindunsten, wobei zunächst nach 2 bis 3 Tagen noch geringe Mengen des gelblichroten Salzes (Tetraäthylendiamintetrolkobaltodikobaltichlorid) (B, a[7], 3) auskristallisieren. Man erhält dann ein Gemenge von NaCl, gelbem Triäthylendiaminchlorid $[Co\,en_3]Cl_3$ und braunem Salz 2), dem immer noch geringe Mengen des roten Salzes beigemischt sind. Bei fortschreitender Konzentration der Lauge wird das Kristallgemenge immer reicher an braunem Salz. Durch k. W. entfernt man zuerst NaCl und trennt das Gemisch von gelbem und braunem Salz durch mehrmaliges Umkristallisieren aus lauwarmem W. — Lange Nadeln, die nur sehr schwierig frei von Luteosalz zu erhalten sind. Ausbeute aus 118 g $CoCl_2,6H_2O$ durchschnittlich 6 g. WERNER (*a. a. O.*, 2120).

3. *Bromid.* $[Co_4(OH)_6en_6]Br_6,3H_2O$. — a) Eine möglichst konz. wss. Lsg. von 1) (etwa 10 g) wird so lange mit fein gepulvertem KBr (etwa 12 g) versetzt, bis sich 3) auszuscheiden beginnt; dann fügt man noch einen kleinen Ueberschuß an KBr hinzu. Nach einigem Stehen filtriert man ab, fällt das ausgeschiedene Salz noch einmal aus wss. Lsg. mit KBr um und kristallisiert es dann aus wenig w. H_2O um. — Feine, rotbraune, glänzende Nädelchen; Ausbeute ca. 6.5 g. — b) Man löst 3 g des Chlorids 2) in 10 ccm W. und sättigt die tiefbraune Lsg. mit KBr. Der dunkelrotbraune, kristallinische Nd. wird einmal aus wss. Lsg. umgefällt und dann zweimal aus W. umkristallisiert. Ausbeute an reinem Bromid ca. 1.2 g. — Schwerer l. in W. als 1). Beim Kochen der wss. Lsg. Zers. unter Abscheidung von Kobaltoxyden. Mit HBr überschichtet entsteht nach einiger Zeit grünes Transdibromodiäthylendiaminbromid (A, III, n β, 5). Beim Zerlegen mit HCl in der Kälte wird Cl entbunden. Gef. 3.21% Cl; ber. für 1 At. Cl auf 4 At. Co 2.87. Es geht mithin unter diesen Bedingungen nur eines von den 4 Co-At. des komplexen Salzes von dem dreiwertigen in den zweiwertigen Zustand über. WERNER (*a. a. O.*, 2123).

Ueber H_2SO_4 (Trihydrat)	Berechnet.	WERNER. Gefunden. Nach a)		b)	
Co	19.14	19.28	19.15	19.08	18.96
Br	38.93	39.06	39.07	39.08	38.94
N	13.66	13.81	13.61	14.05	13.85
H_2O	4.37	4.21	(bei 60°)		

4. *Jodid.* $[Co_4(OH)_6en_6]J_6,3H_2O$. — Man gibt zu einer Lsg. von 10 g der Verb. 1) in 20 ccm W. eine gesättigte wss. Lsg. von 15 g KJ und reinigt den dunklen gelbbraunen Nd. zunächst durch zweimaliges Umfällen mit KJ aus wss. Lsg. Man erhält so 8 g fein kristallinisches Jodid. Zur Entfernung von etwas beigemischtem Perjodid werden 5 g desselben in möglichst wenig W. von 15° gelöst und die filtrierte Lsg. mit 5 g KJ versetzt. Nach ca. 12 Stunden saugt man den ent-

standenen Nd. ab und wäscht ihn mit W. und A. Ausbeute aus reinem Jodid ca. 3 g. — Glänzendes, dunkelolivenbraunes Kristallpulver; wl. in k. W., leichter l., aber unter teilweiser Zers., in warmem. Werner (*a. a. O.*, 2124).

5. *Rhodanid.* $[Co_4(OH)_6en_6](SCN)_6,3H_2O$. — Eine Lsg. von 10 g der Verb. 1) in möglichst lauwarmem W. wird mit 15 g KSCN versetzt und der Nd. durch Umfällen mit KSCN aus konz. wss. Lsg. gereinigt. Waschen auf dem Filter mit etwas eiskaltem H_2O; Trocknen auf Thon. Ausbeute 7.5 g. — Stark glänzendes fein kristallinisches graubraunes Pulver. Wl. in k. H_2O; leichter l. in w. H_2O. Erhitzt man die wss. Lsg., so färbt sie sich unter Abscheidung von Kobaltoxyden hellrot; auf Zusatz von KSCN entsteht dann ein hellroter, metallisch glänzender Nd., der aus Cisdiisorhodanatorhodanid $[Co\,en_2(NCS)_2]SCN$ (A, III, u, 6) besteht. Werner.

4. Ueber H_2SO_4 (Trihydrat)	Berechnet.	Werner. Gefunden.	
Co	15.58	15.40	15.55
J	50.29	50.00	49.74
N	11.12	11.32	11.42

5. Ueber H_2SO_4 (Trihydrat)	Berechnet.	Werner. Gefunden.	
Co	21.43	21.44	21.36
S	17.46	17.77	17.63
N	22.94	22.96	23.20
H_2O	4.13	4.04	(bei 60°)

a[2]) Hexammintrioldikobaltisalze. $\left[(H_3N)_3Co\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]X_3$.

Uebersicht. — 1. $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6](NO_3)_3,2H_2O$, S. 1515. — 2. $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6]_2(SO_4)_3,6H_2O$, S. 1516. — 3. $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6]_2(S_2O_6)_3,H_2O$, S. 1516. — 4. $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6]Cl_3,H_2O$, S. 1516. — 5. $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6]Br_3$, S. 1517. — 6. $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6](SCN)_3$, S. 1517.

Allgemeines. — Bilden sich nach Werner (1907) leicht aus den einkernigen Triamminkobaltisalzen. Werden durch Säuren wieder rückwärts in zwei Moleküle Triamminsalz zerlegt, ein Zeichen, daß die 6 NH_3-Mol. gleichmäßig auf die beiden Co-At. verteilt sind. Behandelt man das Sulfat vorsichtig unter Eiskühlung mit halb verd. HNO_3, so entsteht unter Sprengung einer Ol-Brücke das Dinitratodiolsalz $[Co_2(OH_2)_2(NH_3)_6(NO_3)_2](NO_3)_2$, welches bei der Einw. von flüssigem NH_3 in das Oktammindiolsalz $[Co_2(OH)_2(NH_3)_8](NO_3)_4$ übergeht. Man kann also so die Hexammintriol- und die Oktammindiolreihe genetisch miteinander verknüpfen. Bemerkenswert ist die Isomerie zwischen den Hexammintrioldikobaltisalzen $[(H_3N)_3Co(OH)_3Co(NH_3)_3]X_3$ und den Dodekamminhexoltetrakobaltisalzen $\left[Co\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}Co(NH_3)_4\right)_3\right]X_6$. Es liegt hier eine neue Art von Polymerie vor.

1. *Nitrat.* $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6](NO_3)_3,2H_2O$. — a) Man löst 1 g der Verb. 5) bei Zimmertemp. in 15 ccm W. und versetzt die filtrierte Lsg. mit festem $NaNO_3$. Es fällt ein rotes Kristallpulver aus, dessen Ausscheidung man durch Einstellen in Eis vervollständigt. Das abgeschiedene Prod. wird in 10 ccm W. gel. und durch Zusatz von festem $NaNO_3$ umgefällt. Ausbeute 0.65—0.75 g. — b) Aus dem Chlorid analog wie bei a). — Rote Kristallschüppchen. Enthält mindestens 2 Mol. H_2O [s. Analysen], die über H_2SO_4, P_2O_5 oder bei 60° abgegeben werden. Das wasserfreie Salz nimmt an der Luft kein W. wieder auf. 1 T. krist. Nitrat löst sich bei Zimmertemp. in etwa 12 T. Wasser. Werner (*Ber.* 40, (1907) 4842).

	Berechnet.	Werner. Gefunden. Nach (a)		(b)	
Co	23.92	23.78		23.64	
N	25.57	25.50			
H_2O	7.31	8.65	8.41	8.45	8.00

2. *Sulfat.* $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6]_2(SO_4)_3,6H_2O$. — a) *Roh: α)* Man vermischt 5 g Chlorodiaquotriamminsulfat (A, II, i, 2) in einem kleinen Becherglas innig mit 5 ccm W. und läßt aus einer Bürette unter fortwährendem Umrühren so langsam 10 ccm NaOH (1 : 10) zufließen, daß sich kein Geruch nach NH_3 bemerkbar macht. Einen geringen Teil des Sulfats läßt man ungelöst. Die rote Lsg. gießt man ab und reibt mit einem Glasstab. Bald scheidet sich dann ein ziegelroter kristallinischer Nd. ab, den man nach 12 Stdn. absaugt und gehörig mit W. wäscht. — *β)* Man läßt 10 g Chlorodiaquotriamminsulfat (A, II, i, 2) mit 10 g KBr und 35 ccm W. bedeckt stehen und rührt von Zeit zu Zeit um. Die Lsg. färbt sich allmählich unter langsamer Gasentwicklung dunkelbordeauxrot. Nach einigen Tagen scheiden sich rote Kriställchen ab; nach 10 Tagen ist alles blauviolette Salz in rotes verwandelt. Dieses wird abgesaugt und gründlich mit W., dann mit A. und Ae. gewaschen. — b) *Rein: α)* Eine Lsg. von 3.8 g reinem Chlorid 4) (gewonnen aus rohem Sulfat) in 30 ccm W. wird unter Abkühlen in einem Kältegemisch mit einer kalt gesättigten Lsg. von Na_2SO_4 (6 g $Na_2SO_4,10H_2O$ in 15 ccm H_2O) langsam und ohne Umrühren der Fl. versetzt. Nach einigen Minuten Abscheidung eines glänzenden, roten Kristallpulvers. Ausbeute 4.4 g. Waschen mit W., A. und Ae. — *β)* Auf analoge Weise wie bei *α)* aus dem Bromid 5). Aus 1 g 0.85 g. — Hellrote Schüppchen. Verliert über P_2O_5 leicht 5 Mol. H_2O, dann langsam noch etwas weniger als 1 Mol.; die letzten Spuren H_2O gehen bei 77° weg. Bei 100° Zers. Swl. in k. W. Spaltung durch HNO_3 s. oben. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4837, 4842; **41**, (1908) 3880).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.			
Co	25.14	24.98	24.98	24.93	25.0
SO_4	30.70	30.85			
N	17.91	17.95			
H_2O	11.52	11.76			

3. *Dithionat.* $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6]_2(S_2O_6)_3,H_2O$. — Man setzt zu einer Lsg. von 1 g Bromid 5) in 25 ccm eiskaltem W. das gleiche Vol. einer fast gesättigten k. Lsg. von $Na_2S_2O_6$ und läßt das Gemisch in Eis stehen. Langsame Abscheidung dunkelroter, zu Aggregaten verwachsener Nadeln und Prismen, die nach 8 Stdn. abgesaugt und mit A. und Ae. gewaschen werden. Ausbeute 0.9 g. — Verliert über P_2O_5 und bei 60° nicht an Gewicht; bei 100° bis 110° Zers. Swl. in k. H_2O; nur wl. in w. H_2O; bei längerem Erhitzen mit H_2O Zers. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4843).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.		
Co	22.68	22.73	22 80	22.83
S	18.48	18.35		
N	16.14	16.23	16.2	

4. *Chlorid.* $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6]Cl_3,H_2O$. — a) *Roh* (nicht geeignet zur Gewinnung größerer Mengen): Man feuchtet 5 g Dichlorochlorid $[Co(NH_3)_3(OH_2)Cl_2]Cl$ (A, III, g, 4) in einem kleinen Becherglas mit 5 ccm W. an, wobei durch Schütteln und kurzes Erwärmen über freier Flamme eine vollständige Durchfeuchtung des Salzes erreicht wird, läßt aus einer Bürette langsam unter stetigem Umschütteln 2.9 ccm NaOH (40 g NaOH auf 100 ccm H_2O) zufließen, filtriert die unter starker Wärmeentwicklung erhaltene rote bis braunrote dicke Lsg. von einem graubraunen Nebenprod. ab und bringt sie durch Einstellen in ein Kältegemisch zur Kristallisation. Abscheidung nadelförmiger, roter Kristalle in einer Menge von 0.6 bis 0.7 g. Sehr genaues Einhalten der Versuchsbedingungen absolut nötig! — b) *Rein:* 10 g rohes Sulfat 2) werden mit 15 g NH_4Cl und 20 ccm W. verrieben und etwa 1 Stde. stehen gelassen; dann wird scharf abgesaugt. Das

feste Rk.-Prod. (die Mutterlauge ist dunkelbraun) wird abermals mit 10 g NH_4Cl und 20 ccm H_2O verrieben und nach einiger Zeit abgesaugt. Die M. wird dann wiederholt mit kleinen Mengen W. behandelt, bis fast sämtliches NH_4Cl herausgelöst ist, hierauf in möglichst wenig W. aufgelöst. Die filtrierte Lsg. scheidet beim Schütteln mit einem Körnchen $Na_2S_2O_6$ kleine Mengen eines wl. braunen Dithionats ab, die man schnell absaugt; gibt man nun festes NH_4Cl hinzu, so entsteht ein Kristallbrei, der nach einiger Zeit filtriert und mit A. und Ae. gewaschen wird. Ausbeute 5 g. Durch vorsichtiges Umkristallisieren aus wss. A. völlig rein. — c) Ueber die Darst. aus dem rohen Sulfat mit Hilfe von $BaCl_2$ siehe das Original. — Glänzende, bräunlichrote Nadeln. Bei 80° nur spurenweiser Gewichtsverlust; bei 100° Zers. unter Schwarzfärbung. Sll. in H_2O, besonders in heißem. Bei zweimaligem Umfällen mit NH_4Br entsteht 5). WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4837, 4839).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.				
		(b)			(c)	
Co	29.83	29.90	29.89	29.84	30.01	29.94
Cl	26.87	26.78	27.11	26.63	26.87	
N	21.24			21.46		

5. *Bromid.* $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6]Br_3$. — a) Man erwärmt 10 g Chlorobromoaquotriamminbromid (A, III, q, 1) mit 50 ccm W. einige Minuten auf 40°. Es tritt plötzlich Gasentwicklung ein, während ein Teil des Salzes mit roter Farbe in Lsg. geht. Gleichzeitig Geruch nach Br. Bevor noch alles gelöst ist, beginnt die Ausscheidung eines roten Salzes. Ist das braune Ausgangsmaterial völlig gelöst, so läßt man erkalten, worauf eine reichliche Kristallisation des roten Salzes erfolgt. Ausbeute an drusenförmig vereinigten kirschroten Nadeln 5 g, aus der Mutterlauge in der Luftleere von weiteren 2 g. Das so erhaltene Bromid ist mit einem graugrünen Nebenprod. verunreinigt. Zur Reinigung löst man in möglichst wenig W., schüttelt die Lsg. mit etwas $Na_2S_2O_6$, worauf sofort ein wl. braunes Dithionat ausgefällt wird, und versetzt das leuchtend rote Filtrat mit festem NH_4Br bis fast zur Sättigung. — b) Man löst 3.2 g Chlorid 4) vorsichtig in 15 ccm w. H_2O, filtriert und versetzt die abgekühlte Lsg. mit 10 g KBr. Ausbeute 3.2 g. Zur Reinigung wird das Rohprod. in 35 ccm w. W. gelöst und die Lsg. mit einer konz. Lsg. von KBr versetzt. — Rotes Kristallpulver nach (a), Prismen nach (b). 1 T. löst sich bei Zimmertemp. in etwa 13 T. W. Beim Erwärmen zersetzt sich die Lsg. unter Braunfärbung und Abscheidung von Kobaltoxyd. WERNER (*a. a. O.*, 4840).

6. *Rhodanid.* $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6](SCN)_3$. — Man löst 1 g von 4) bei gewöhnlicher Temp. in 6 ccm W. und gibt zur Lsg. 4 g festes KSCN. Hierbei kühlt sich dieselbe stark ab und erstarrt bald zu einem Brei von roten Schüppchen, die nach einigem Stehen in Eis abgesaugt und mit A. und Ae. gewaschen werden. Ausbeute 0.8 g. Zur Reinigung löst man in wenig W., versetzt die Lsg. mit festem KSCN und stellt, nachdem sich letzteres gelöst hat, das Gefäß in Eis. Es scheiden sich dann hellrote Schüppchen oder, wenn das KSCN ohne Umrühren langsam aufgelöst wurde, dunkelrote Nadeln aus. Diesen Reinigungsprozeß wiederholt man noch zweimal. Ausbeute an reinem Rhodanid 0.3 g. — 1 T. löst sich bei Zimmertemp. in ca. 3 T. Wasser. WERNER (*a. a. O.*, 4843).

5.	Berechnet.	WERNER. Gefunden. (a)	(b)
Co	23.09	23.00	23.21
Br	47.06	47.09	47.00
N	16.44	16.30	16.44

6.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	26.50	26.58	26.64
N	28.31	28.30	

a^3) Dinitratohexammindioldikobaltisalze.

$$\left[\begin{array}{c}(H_3N)_3\\(O_3N)\end{array} Co \begin{array}{c}H\\O\\ \diagup\;\diagdown\\ \diagdown\;\diagup\\O\\H\end{array} Co \begin{array}{c}(NH_3)_3\\(NO_3)\end{array}\right]X_2.$$

Allgemeines. — Siehe die Einleitung zu B, a^2).

Nitrat. $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6(NO_3)_2](NO_3)_2.3H_2O$. — Hexammintriolsulfat (B, a^2, 2) (in Form eines feinen Kristallmehls) wird in Portionen von 1 g mit 8 ccm W. angerührt und mit Eis gut gekühlt; dann werden auf einmal unter gutem Rühren 5 ccm stark abgekühlte HNO_3 (1 : 1) hinzugegeben. Das Sulfat löst sich zunächst auf; dann füllt sich die ganze Fl. mit feinen Schüppchen. Man läßt unter zeitweiligem Umrühren 5 bis 10 Min. in Eis stehen, saugt ab und wäscht die Kristalle mit A. und Ae. Ausbeute 6.5 bis 7 g Rohprod. von hellvioletter Farbe aus 10 g Triolsulfat. Zur Reinigung löst man das Rohprod. in Portionen von 3 g möglichst schnell in 150 ccm W. und filtriert die tiefviolette Lsg. sofort in 100 ccm eiskalte, in Eis stehende HNO_3 (1 : 1). Abscheidung hellvioletter glänzender Schüppchen. Waschen mit A. und Ae. Ausbeute 4.1 bis 4.4 g. — Die wss. Lsg. ist blaustichig rot gefärbt. Sie reagiert anfangs neutral, nach kurzer Zeit sauer unter B. von Aquosalz. Es gelingt daher nicht, das Nitrat in andere Salze der Reihe überzuführen. Beim Behandeln mit fl. NH_3 entsteht Oktammindiolsalz (B, a^6). WERNER (*Ber.* 41, (1908) 3880).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.			
Co	21.21	21.04	21.21	21.13	21.22
N	25.19	24.95	25.09	25.35	
H_2O	9.72	10.2 (bei 60°)	10.5 (bei 60 bis 65°)	10.9 (über P_2O_5)	10.9 (über P_2O_5)

a^4) Nitratoaquohexammindioldikobaltisalze.

$$\left[\begin{array}{c}(H_3N)_3\\(O_3N)\end{array} Co \begin{array}{c}H\\O\\ \diagup\;\diagdown\\ \diagdown\;\diagup\\O\\H\end{array} Co \begin{array}{c}(NH_3)_3\\(OH_2)\end{array}\right]X_3.$$

Dithionat. $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6(OH_2)(NO_3)]_2(S_2O_6)_3,7H_2O$. — Man mischt 1 g Dinitratohexammindiolnitrat (B, a^3) mit 3 g fein pulverisiertem $Na_2S_2O_6$, rührt mit etwas W. an und preßt dann auf Thon ab. Zur Entfernung von überschüssigem $Na_2S_2O_6$ wird die M. in einer Schale einige Male mit W. behandelt, wobei sich die Waschwässer rotviolett färben, und dann das ausgelaugte Prod. abgesaugt und mit A. und Ae. gewaschen. — Hellviolette, kleine Schüppchen; Ausbeute 0.5 g — WERNER (*a. a. O.*, 3882).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	18.25	18.29	18.30
S	14.88	15.88	15.74
N	15.17	15.25	

a^5) Diaquohexammindioldikobaltisalze.

$$\left[\begin{array}{c}(H_3N)_3\\(H_2O)\end{array} Co \begin{array}{c}H\\O\\ \diagup\;\diagdown\\ \diagdown\;\diagup\\O\\H\end{array} Co \begin{array}{c}(NH_3)_3\\(OH_2)\end{array}\right]X_4.$$

Sulfat. $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6(OH_2)_2](SO_4)_2,3$ *oder* $4H_2O$. — Man löst 1 g Dinitratohexammindiolnitrat (B, a^3) in 50 ccm W., läßt die Lsg. 24 Stdn.

stehen und versetzt sie dann mit Na_2SO_4. — Intensiv blauviolettes Salz; swl. in Wasser. WERNER (*a. a. O.*, 3882).

	Berechnet. für Trihydrat	Berechnet. für Tetrahydrat	WERNER. Gefunden.		
Co	22.00	21.28	21.34	21.72	21.10
SO_4	35.80	34.65		35.4	
N	15.67	15.17	15.4		16.0

a[6]) Octammindioldikobaltisalze. $\left[(H_3N)_4Co\begin{smallmatrix}H\\O\\ \\O\\H\end{smallmatrix}Co(NH_3)_4\right]X_4$.

Allgemeines. — Schon im Jahre 1898 ist von JÖRGENSEN beobachtet worden, daß das Hydroxoaquotetramminsulfat $[Co(NH_3)_4(OH_2)(OH)]SO_4,H_2O$ beim Erhitzen unter Abspaltung von H_2O in ein neues Salz übergeht; es gelang JÖRGENSEN aber nicht, den Vorgang richtig zu deuten. WERNER konnte dann zeigen (1907), daß hierbei das rohe Sulfat der Octammindiolreihe entsteht, welches sich durch Behandeln mit NH_4Cl und etwas H_2O in das Chlorid der Reihe überführen läßt, das nun seinerseits das Ausgangsmaterial zur Gewinnung der übrigen Diolsalze darstellt. Das Octammindiolsulfat hat sich als identisch mit einem 1856 von GENTELE (*J. prakt. Chem.* **69**, (1856) 130) beschriebenen basischen Tetramminsulfat erwiesen. — Bei einer weiteren Gewinnungsweise der Octammindiolsalze (WERNER 1908) führt man Hexammintriolsulfat $[Co_2(OH)_3(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ durch Behandeln mit k. HNO_3 in das Dinitratodiolsalz $[Co_2(OH)_2(NH_3)_6(NO_3)_2](NO_3)_2$ über und behandelt dieses mit fl. NH_3; es bildet sich so rohes Octammindiolnitrat $[Co_2(OH)_2(NH_3)_8](NO_3)_4$, aus welchem leicht das reine Bromid der Reihe erhalten werden kann. — Die Octammindiolsalze reagieren im Gegensatz zu den Hydroxoaquosalzen neutral; durch Säuren werden sie in zwei Moleküle eines Tetramminsalzes gespalten; die negativen Reste X haben sämtlich jonogenen Charakter.

Es sei hier noch auf folgende zwei Isomerieerscheinungen zwischen Hydroxoaquo- und Diolsalzen hingewiesen:

$$\left[(H_3N)_4Co\begin{smallmatrix}OH\\OH_2\end{smallmatrix}\right]Br_2 \text{ isomer mit } \left[(H_3N)_4Co\begin{smallmatrix}H\\O\\ \\O\\H\end{smallmatrix}Co(NH_3)_4\right]Br_4,2H_2O$$

$$\left[(H_3N)_4Co\begin{smallmatrix}OH\\OH_2\end{smallmatrix}\right]S_2O_6 \text{ isomer mit } \left[(H_3N)_4Co\begin{smallmatrix}H\\O\\ \\O\\H\end{smallmatrix}Co(NH_3)_4\right](S_2O_6)_2,2H_2O$$

1. *Nitrat.* $[Co_2(OH)_2(NH_3)_8](NO_3)_4$. — Zu einer Lsg. von 3 g Chlorid 4) in 140 ccm W. gibt man in kleinen Portionen etwa 23 ccm einer kalt gesättigten Lsg. von $NaNO_3$. Hellkarminroter, kristallinischer Nd., der mit A. und Ae. gewaschen wird. Umfällen mit $NaNO_3$. WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4439).

2. *Sulfat.* $[Co_2(OH)_2(NH_3)_8](SO_4)_2.2H_2O$. — Man versetzt eine wss. Lsg. von 4) mit wss. Na_2SO_4. — Violettroter, aus kleinen Nädelchen bestehender Nd. Waschen mit A. und Ae. — Außerordentlich wl. in Wasser. WERNER (*a. a. O.* 4440).

1.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	22.02	22.22
N	31.43	31.65

2.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	22.87	22.92
SO_4	37.21	36.85
N	21.77	21.73

3. *Dithionat.* $[Co_2(OH)_2(NH_3)_8](S_2O_6)_2,2H_2O$. — Eine Lsg. von 3 g Chlorid 4) in 140 ccm W. wird tropfenweise mit gesättigtem wss. $Na_2S_2O_6$ versetzt. — Glänzende, hellviolette, mm-lange Nädelchen von außerordentlicher Feinheit, die leicht zu einem Kristallpulver zerfallen. Ausbeute quantitativ. Gef. 18.57, 18.55 % Co (ber. 18.31). Werner.

4. *Chlorid.* $[Co_2(OH)_2(NH_3)_8]Cl_4,4H_2O$. — a) Man verreibt 5 g bei 100° entwässertes Hydroxoaquotetramminsulfat (A, II, a², 2) innig mit einem Gemisch von 25 ccm W. und 10 g NH_4Cl, saugt den karminroten, kristallinischen Nd. ab und verreibt ihn mit etwa 20 ccm W. (wodurch das beigemengte NH_4Cl in Lsg. geht, während das rote Salz vollkommen ungelöst bleibt), filtriert wieder ab, löst den Rückstand in 100 ccm W., filtriert und setzt zu der karminroten Fl. 4 g NH_4Cl. Ausbeute ca. 3 g. — b) Man stellt zunächst nach der Methode von Jörgensen (*J. prakt. Chem.* [2] **31**, (1885) 70) durch Luftoxydation einer ammoniakalischen Lsg. von Kobaltsulfat das Salz von Gentele dar, verreibt dasselbe so lange einige Male mit einem Gemisch von etwa gleichen Teilen NH_4Cl und W., bis sich das W. nicht mehr färbt, und dann den Rückstand so oft mit etwa der 10 fachen Menge W., bis sich nichts mehr auflöst (die Lsgg. enthalten dann das beigemengte Hexamminsalz), verreibt das Prod. (das aus fast reinem Sulfat besteht) noch einmal mit etwa der doppelten Gewichtsmenge NH_4Cl und etwas W., saugt ab, nimmt in W. auf und fällt mit NH_4Cl. — Dunkelrubinrote kleine glänzende Kristalle. Die wss. Lsg. reagiert gegen Lackmus vollständig neutral; sie gibt mit $(NH_4)_2C_2O_4$ einen schön kristallinischen roten Nd., mit K_2HPO_4 schöne, dunkelorangerote, in W. wl. Blättchen. Durch Spaltung mit bei 0° gesättigter HCl entstehen Diaquotetramminchlorid $[Co(NH_3)_4(OH_2)_2]Cl_3$ (A, I, g, 5) und Cisdichlorotetramminchlorid $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ (A, III, d α, 4). Werner (*Ber.* **40**, (1907) 4438; **41**, (1908) 3884).

	Berechnet.	Werner. Gefunden. Nach (a)	(b)
Co	23.52	23.75	23.44
Cl	28.26	28.51	28.34
N	22.39	22.25	22.43
H_2O	14.36	14.51 (bei 100°)	

5. *Bromid.* $[Co_2(OH)_2(NH_3)_8]Br_4,4H_2O$. — a) Man setzt zur Lsg. von 3 g Chlorid 4) in 140 ccm k. W. eine gesättigte wss. Lsg. von KBr. Ausbeute 3 g. Werner (*Ber.* **40**, (1907) 4438). — b) Läßt sich auch durch eine Reihe von Umwandlungen aus Hexammintrioldikobaltsulfat (B, a², 2) darstellen. Werner (*Ber.* **41**, (1908) 3883). Vgl. S. 1519. — Glänzender, feinkristallinischer, dunkelrubinroter Nd. Von den 4 Mol. H_2O werden 2 über H_2SO_4 abgegeben. — Ll in H_2O; wird durch geringe Mengen von NH_4Br fast vollständig ausgesalzen. Werner.

	Berechnet.	Werner. Gefunden. (a)		(b)	
Co	17.35	17.62		17.40	17.37
Br	47.03	47.52	47.32	46.76	47.04
N	16.47	16.72		16.70	16.70
H_2O	10.60	11.12			

Ueber H_2SO_4	Berechnet.	Werner. Gefunden. (a)
Co	18.32	18.46
Br	49.65	49.86
N	17.44	17.29

6. *Rhodanid.* $[Co_2(OH)_2(NH_3)_8](SCN)_4$. — Man versetzt eine filtrierte Lsg. von 3 g Chlorid 4) in 140 ccm W. mit etwa 10 g festem KSCN und reibt. — Glänzender, kleinkristallinischer violett-dunkelrubinroter Nd. Waschen mit A. und Ae. Ausbeute etwa 2 g. Werner (*Ber.* **40**, (1907) 4439).

	Berechnet.	Werner. Gefunden.
Co	22.70	22.82
N	32.38	32.60

a[7]) Tetraäthylendiamin-diaquo-tetrolkobaltodikobaltisalze.

$$\left[(H_2O)_2\overset{II}{Co}\left(\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}>\overset{III}{Co}\,en_2\right)_2\right]X_4.$$

Allgemeines. — Entstehen immer, wenn äthylendiaminhaltige Lsgg. von Kobaltosalzen der Luftoxydation unterworfen werden. Bei Darst. in größeren Mengen muß man von $CoSO_4$ oder $CoCl_2$ ausgehen, da nur in diesen Fällen die Ausbeuten zufriedenstellend sind. — Zerfallen in Uebereinstimmung mit der angegebenen Konstitutionsformel bei der Einw. von Säuren in 2 Mol. eines Diäthylendiaminkobalti- und 1 Mol. eines Kobaltosalzes. WERNER u. JANTSCH (*Ber.* **40**, (1907) 4430).

1. *Sulfat.* $[Co_3(OH)_4en_4(OH_2)_2](SO_4)_2,5H_2O$ und $7H_2O$. — a) *Roh:* Man versetzt eine Lsg. von 145 g krist. $CoSO_4$ in 180 ccm W. mit 300 g 10%ig. Aethylendiamin. Aus der braunroten Lsg. scheiden sich, wenn sie der Luftoxydation überlassen wird, nach wenigen Stunden rote nadlige Kristalle in drüsenförmigen Aggregaten aus. Nach etwa 2 Tagen saugt man das Salz ab und wäscht es so lange mit W., bis das Filtrat fast farblos abläuft. Ausbeute durchschnittlich 18 bis 23 g. — b) *Rein: α) Aus direkt gewonnenem Chlorid:* Man löst 5 g der Verb. 3) in 200 cm W. und versetzt die filtrierte, blutrote Lsg. mit einer konz. Lsg. von 10 g krist. Na_2SO_4. Nach kurzer Zeit hellroter, voluminöser, aus feinen, in H_2O fast unl. Nadeln bestehender Nd., der mit W. gewaschen wird. Ausbeute 4.5 g. Analysiert wurde das über H_2SO_4 getrocknete Salz. Gemäß den Analysen liegt ein Pentahydrat vor. — *β) Aus dem rohen Sulfat:* Man verreibt 1, a) mit $BaCl_2$ und W. und setzt zu der dunkelroten Lsg. Na_2SO_4. Hellrote, leicht sich zusammenballende, watteartige, in H_2O fast unl. Nadeln, deren Analysen auf ein Heptahydrat schließen lassen. Die Eigenschaften sind die gleichen wie die von 1, b, α). — c) *Spaltung:* Eine abgewogene Menge wird mit mäßig verd. HCl auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, der grüne Rückstand in wenig W. aufgenommen und die grüne Lsg. mit fein gepulvertem $NaNO_3$ versetzt. Es scheidet sich wl. Dichlorodiäthylendiaminnitrat (A, III, e β, 1) ab, während die überstehende Fl. die schwach rötliche Farbe der Kobaltosalze zeigt. Ber. für die B. von 2 Mol. Praseonitrat aus 1 Mol. 1, b β) 74.35%; gef. 70.98, 72.84, 71.08%. Durch Spaltung mit bei 0° gesättigter HCl entsteht Cis-diaquodiäthylendiaminchlorid (A, I, g[1] α, 1). WERNER u. JANTSCH.

Pentahydrat.	Berechnet.	WERNER u. JANTSCH. Gefunden.		Heptahydrat.	Berechnet.	WERNER u. JANTSCH. Gefunden.		
Co	22.02	22.04	22.06	Co	21.07	21.12	21.24	
S	7.97	8.09	8.28	S	7.63	7.80	7.74	
C	11.94	11.78		C	11.43	11.54		
H	6.22	6.28		H	6.48	6.58		
N	13.96	13.89	14.01	N	13.37	13.53	13.69	13.40

2. *Dithionat.* $[Co_3(OH)_4en_4(OH_2)_2](S_2O_6)_2,2H_2O$. — Man bringt 5 g des rohen Sulfats 1) durch Verreiben mit $BaCl_2$ und W. als Chlorid in Lsg., verdünnt die Lsg. auf 200 ccm und gibt eine konz. Lsg. von 10 g $Na_2S_2O_6$ hinzu. Der Nd. wird abfiltriert und mit W. gewaschen. Ausbeute 3½ g. — Bläulich hellrotes Pulver; fast unl. in k. und in w. Wasser. WERNER u. JANTSCH (*a. a. O.*, 4432).

Ueber H_2SO_4	Berechnet.	WERNER u. JANTSCH. Gefunden.		
Co	20.17	19.86	19.27	
S	14.57	14.43	14.47	
N	12.79	12.79	12.72	12.93

3. *Chlorid.* $[Co_3(OH)_4en_4(OH_2)_2]Cl_4,xH_2O$. — Man versetzt eine Lsg. von 118 g $CoCl_2,6H_2O$ in 150 ccm W. mit 300 g 10%ig. Aethylendiamin filtriert die Lsg., die zuerst rotbraun ist und beim Durchrühren allmählich tiefbraun

wird, von geringen Mengen Kobaltoxyden ab, überläßt das Filtrat in einer flachen Schale 24 Std. der Luftoxydation, löst 200 g NaCl in der Fl. auf, saugt den gelblichroten Nd., der ein Gemisch eines ll. gelben und eines viel schwerer l. roten Salzes ist, nach 2 Std. ab und wäscht ihn auf dem Filter so lange mit k. W., bis das Filtrat rein rot gefärbt erscheint. Die gelbe Lsg. enthält Triäthylendiaminchlorid $[Co\,en_3]Cl_3$; der rote Rückstand ist 3). — Trocken hellrote, schwach bläulich gefärbte feine, nur in Aufschlämmung oder unter der Lupe sichtbare Nädelchen. Ausbeute durchschnittlich 8 g. Löst sich in wenig stark konz. HCl ohne jede Gasentwicklung tiefrot; nach kurzer Zeit scheiden sich aus der Lsg. leuchtend rubinrote Kristalle des Cisdiaquochlorids (A, I. g^1 α, 1) ab. Aus einer Lsg. in viel konz. HCl setzt sich nach kurzer Zeit Cisdichlorochlorid (A, III, e α, 3), später auch das isomere Transdichlorochlorid (A, III, e β, 4) ab. Ziemlich wl. in W.; in warmem leichter mit leuchtend roter Farbe. Rkk. einer 5%ig. wss. Lsg. siehe im Original. WERNER u. JANTSCH (*a. a. O.*, 4429, 4433). [Analysen fehlen.]

4. *Platochloriddoppelsalz.* $[Co_3(OH)_4en_4(OH_2)_2](PtCl_4)_2,2H_2O$. — Eine aus 5 g rohem Sulfat 1) durch Verreiben mit $BaCl_2$ und W. dargestellte Lsg. des Chlorids wird auf 150 ccm verdünnt und hierauf mit einer Lsg. von 4 g K_2PtCl_4 in 120 ccm W. versetzt. — Kristallinischer hellbräunlichroter Nd., der mit W., in dem er unl. ist, ausgewaschen wird. Ausbeute 4 g. WERNER u. JANTSCH (*a. a. O.*, 4432).

5. *Jodid.* $[Co_3(OH)_4en_4(OH_2)_2]J_4,2H_2O$. — Die aus 5 g rohem Sulfat 1) mit $BaCl_2$ dargestellte Lsg. des Chlorids wird mit 20 g KJ verrieben. Der bräunlichrote Nd. wird in W. von 30° gelöst und die tiefbordeauxrote Lsg. mit KJ versetzt, bis die Ausscheidung von 5) gerade beginnt. Nach 2 Std. filtriert man ab, wiederholt das Umfällen aus W. noch einmal, wäscht das Salz mit eiskaltem W., dann öfters mit A. Ausbeute 2 g. — Bräunlichrotes mikrokristallinisches Pulver; wl. in k. W.; leichter l. in heißem, jedoch unter teilweiser Zers. Ueber H_2SO_4 kein Gewichtsverlust. WERNER u. JANTSCH (*a. a. O.* 4433).

4. Ueber H_2SO_4	Berechnet.	WERNER u. JANTSCH. Gefunden.		
Co	14.38	14.59	14.24	
Pt	31.65	31.56	31.57	
Cl	23.01	23.04		
N	9.20	9.99	9.98	9.67

5.	Berechnet.	WERNER u. JANTSCH. Gefunden.	
Co	16.61	16.37	16.56
J	47.66	47.37	47.38
N	10.54	10.53	10.67

b) Oxykobaltiake. $[Co_2(O_2)(NH_3)_{10}]X_4$.

1. *Nitrat.* $[Co_2(O_2)(NH_3)_{10}](NO_3)_4,2H_2O$. — Zu S. 481, Z. 4 v. u. des Abschnitts 1). — Erhitzt man auf 110° bis zur Gewichtskonstanz, so wird ein Teil vollständig zers. unter Abscheidung von Kobaltoxyden, der andere Teil gibt Hexammin- und Pentamminsalz neben geringen Mengen Imidohexamminsalz (Melanosalz) (B, i). — Der k. wss. Auszug des Rk.-Prod. gibt mit konz. HCl einen braungelben kristallinischen Nd., der beim Auflösen in H_2O schwarzes Salz zurückläßt. Die erhaltenen Lsgg. geben beim Erhitzen mit konz. HCl eine Abscheidung von Chloropentamminchlorid, aus dessen Filtrat beim Abkühlen reichliche Mengen eines gelben Salzes auskristallisieren. Dasselbe besteht aus einem Gemenge von Hexamminchlorid und Aquopentamminchlorid, aus welchem das letztere Salz durch häufiges Kochen mit HCl in Form von Chloropentamminchlorid (A, II, f, 7) entfernt werden kann; es bleibt dann schließlich reines gelbes Hexamminchlorid (Luteochlorid) zurück. Die Angabe von VORTMANN, daß man beim Aufarbeiten des Erhitzungsprod. des Oxykobaltiaknitrats ein gelbes Aquopentamminchlorid (Roseochlorid) erhält, beruht also auf einem Irrtum. VORTMANN hat anscheinend ein Gemenge von Hexammin- und Aquopentamminsalz in Händen gehabt. WERNER u. MYLIUS (*Z. anorg. Chem.* 16, (1898) 251).

c) Anhydrooxykobaltiake. $[Co_2O_2(NH_3)_{10}]X_5$.

1. *Nitrat.* $[Co_2O_2(NH_3)_{10}](NO_3)_5$. — Zu S. 484, Z. 5 von Abschnitt c, 1). — Statt „Darst. nach WERNER u. MYLIUS" ist zu setzen: „Darst. nach JÖRGENSEN (*Z. anorg. Chem.* **5**, (1894) 185)".

Auf S. 488 ist die Ueberschrift von d) zu ersetzen durch:

d) Octammin-μ-amino-ol-dikobaltisalze. $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}H\\O\\ \\N\\H_2\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]X_4$.

Uebersicht. — S. 488, Z. 2 und 3 v. o. ist wie folgt zu ändern: — 1. $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8](NO_3)_4$, S. 488 u. 1523. — 2. $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8](SO_4)_2,2H_2O$, S. 488 u. 1524. — 2$\alpha$) $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8](S_2O_6)_2,2H_2O$, S. 1524. — 3. $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8]Cl_4,4H_2O$, S. 488 u. 1524. — 4. $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8]Br_4,4H_2O$, S. 489 u. 1525. — 5. $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8](SCN)_4$, S. 1525.

Auf S. 488 ist an Z. 10 v. o. anzufügen:

Allgemeines. — Wie schon WERNER u. BASELLI i. J. 1898 (siehe Seite 488) gezeigt haben, ist das VORTMANN'sche „Fuskosulfat" (gewonnen durch Oxydation einer ammoniakalischen Lsg. von $Co(NO_3)_2$ durch einen langsamen Luftstrom und vorsichtiges Absättigen der Fl. mit H_2SO_4) nicht einheitlich. Es lassen sich aus demselben 2 Verbindungsreihen isolieren, eine rote und eine grüne. Die Konstitution der roten Reihe ist nunmehr völlig aufgeklärt. WERNER u. BASELLI haben die roten Salze als Imidooctammindikobaltisalze aufgefaßt und ihnen die Formel $[Co_2(NH)(NH_3)_8]X_4$ zuerteilt. Nach der abschließenden Arbeit von WERNER (1907) sind die roten Salze ganz analog den Octammindioldikobaltisalzen: $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}H\\O\\ \\O\\H\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]X_4$ konstituiert; sie leiten sich von letzteren durch Ersatz einer Ol-Gruppe durch den μ-Aminorest NH_2 ab, gemäß obiger Formel. — Durch kalte konz. HCl wird nur die Ol-Brücke aufgespalten, und es entsteht das Chloroaquochlorid: $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}Cl\ \ H_2O\\ \\N\\H_2\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Cl_4$; erhitzt man aber mit einem Gemisch von HCl und H_2SO_4, so tritt vollständige Zers. des komplexen Mol. in Pentammin- und Tetramminsalz ein, in bester Uebereinstimmung mit der angegebenen Konstitutionsformel. — Verreibt man das Nitrat mit konz. HNO_3, so entsteht unter Sprengung der Ol-Brücke das Nitratoaquonitrat $\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}NO_3\ \ H_2O\\ \\N\\H_2\end{matrix}Co(NH_3)_4\right](NO_3)_4$, welches bei der Einw. von flüssigem NH_3 in das Dekammin-μ-aminodikobaltinitrat (B, d², 1) übergeht. WERNER (*Ber.* **41**, (1908) 3915).

1. *Nitrat.* $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8](NO_3)_4$. — Zu S. 488, Z. 5 von Abschnitt 1). — Man löst 2 g Chlorid 3) unter Erwärmen in 50 ccm schwach essigsaurem W., versetzt das Filtrat mit $^1/_3$ Vol. konz. HNO_3, löst die nach dem Abkühlen auskristallisierten roten Schüppchen unter Erwärmen in 40 ccm W., versetzt die noch warme Lsg. vorsichtig mit etwas wss. $AgNO_3$, filtriert vom AgCl ab und gibt zum Filtrat tropfenweise konz. HNO_3. —

Dunkelrote Nädelchen und Schüppchen. Verliert bei 80° nicht an Gewicht. 1 T. löst sich bei Zimmertemp. in 120 T. W. Beim Uebergießen mit konz. HCl geht das Salz zunächst leicht mit tiefvioletter Farbe in Lsg., die bald zu einem dunkelvioletten Kristallbrei des oben in der Einleitung erwähnten Chloroaquochlorids erstarrt. Bei öfterem Behandeln mit fast gesättigtem wss. NH_4Br erfolgt eine vollständige Umwandlung in 4). Gef. 22.11 % Co (ber. 22.04). WERNER (*Ber.* **40**, (1907) 4613). Ueber die Einw. von HNO_3 s. oben.

2. *Sulfat.* $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8](SO_4)_2,2H_2O$. — Zu S. 488, Z. 2 des Abschnitts 2). — Man fällt aus einer schwach essigsauren Lsg. von 3) Cl mit $AgNO_3$ und versetzt das Filtrat mit verd. H_2SO_4. — Granatrote flache prismatische Kriställchen, die sich beim Trocknen zu kleinen braunroten silberglänzenden Schuppen vereinigen. Ueber P_2O_5 in der Luftleere werden 2 Mol. H_2O abgegeben. Unl. in W. Ueberschichtet man mit konz. H_2SO_4 und erhitzt bis zur Abscheidung von $CoSO_4$, so wird reiner N entwickelt. Gef. 2.03, 1.94 % N (ber. 1.81). WERNER (*a. a. O.*, 4614).

Auf S. 488 ist hinter 2) einzuschieben:

2*α*. *Dithionat.* $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8](S_2O_6)_2,2H_2O$. — Man läßt eine unter Erwärmen hergestellte Lsg. von 1 g Chlorid 3) in 25 ccm essigsaurem W. in eine gesättigte Lsg. von $Na_2S_2O_6$ einfließen. — Federartige, stark silberglänzende dunkelhimbeerrote Blätter. Waschen des Nd. mit A. und Ae. Ausbeute 1.2 g. Ueber P_2O_5 keine Gewichtsabnahme. Unl. bei gewöhnl. Temp. in W.; beim Erwärmen mit W. tritt Zers. unter Schwefelabscheidung ein. WERNER.

2.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	22 90	22.89
H_2O	6.98	7.24

2*α*.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	18.33	18.38
S	19 90	20.04
N	19.60	19.7
H_2O	5.60	5.45 (bei 80°)

3. *Chlorid.* $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8]Cl_4,4H_2O$. — Zu S. 488, Z. 2 v. u. — a) *Darst. des Ausgangsmaterials* (VORTMANN's *Fuskosulfat*) *und Verarbeitung desselben.* Man löst 100 g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ in 100 ccm W., gibt die filtrierte Lsg. zu einem Gemisch von 846 ccm 23 %ig. NH_3 und 154 ccm W., oxydiert die braunrote Lsg. in einem 1 ½ l-Kolben, der sich auf einem 30° bis 32° w Wasserbad befindet, durch achtstündiges Durchsaugen eines langsamen Luftstroms (der Luftstrom soll so geregelt werden, daß sich während der Operation kein schwarzes Oxykobaltiaknitrat abscheidet), läßt über Nacht stehen, verteilt die Fl. auf 2 Kolben und neutralisiert sie durch langsames Zerfließenlassen von verd. H_2SO_4 (1 : 5), wobei die Temp. nicht über 10° steigen soll (äußere Kühlung; Zusatz von Eisstückchen). Der Neutralisationspunkt (nach 4 bis 5 Stdn.) macht sich durch eine kräftige Gasentwicklung und Umschlag der Farbe nach rot bemerkbar. Das VORTMANN'sche Sulfat scheidet sich in einigen Stunden in rotbraunen bis braunschwarzen Kristallschüppchen ab, die so lange mit W. gewaschen werden, bis dieses farblos abläuft. (Bei 151 Darstt. wurden insgesamt aus 15.1 kg Kobaltnitrat 20·0 g Sulfat erhalten.) 50 g des Sulfats werden mit der doppelten Gewichtsmenge konz. HNO_3 verrieben, wobei ein dünner Brei entsteht, der allmählich ganz hart wird. Man verreibt ihn mit W., saugt die saure Fl. ab und wäscht das rote Rk.-Prod. säurefrei. Sobald die M. fast säurefrei ist, beginnt sich grünes Salz zu lösen: man laugt nun so lange mit W. aus, bis sich dieses nicht mehr grün, sondern rot färbt und läßt die grüne Lsg. in verd. HNO_3 einfließen, wobei sich fast quantitativ grünes Nitrat abscheidet. Die vom grünen Salz befreite rote Rk.-M. besteht aus Octammin-μ-sulfato-amino-dikobaltinitrat; die Ausbeute an diesem Salz beträgt 220 g aus 369 g des VORTMANN'schen Sulfats. Je 5 g des Sulfatonitrats werden mit der 15 fachen Menge konz. HCl (1.19) überschichtet und unter häufigem Umschütteln bei Zimmertemp. so lange stehen gelassen, bis sich das rotviolette Salz in ein braunes umgewandelt hat. Nach dem Waschen mit A. und Trocknen wird das Salz in W. aufgelöst und die Lsg. unter Kühlung mit dem halben Vol. konz. HCl versetzt. Reichliche Abscheidung von braunvioletten Kristallen, die nach 2 bis 3 Stunden von der Mutterlauge abgetrennt werden. Die Ausbeute an braunviolettem Salz betrug aus 163 g Sulfatonitrat 71 g, ein anderes Mal aus 270 g etwa 150 g. — b) *Darst. des Chlorids*: Man löst 5 g des nach (a) erhaltenen braunvioletten

Salzes bei gewöhnlicher Temp. in 35 ccm W. und läßt die Lsg. im Exsikkator stehen. Nach wenigen Stunden Abscheidung blutroter prismatischer Kristalle, die nach 12 Stunden abfiltriert werden. Ausbeute 3.5 g. Bei der Reinigung durch einmaliges Umkristallisieren aus 35 ccm w. schwach essigsäurehaltigem W. bilden sich in einer Menge von 2.2 g glänzende, flach prismatische, braunrote Kristalle.

Zu S. 489, Z. 11 v. o. — Langsam l. in k. W. mit brandroter Farbe, reichlich in warmem. 1 T. löst sich bei etwa 18° in ca. 36 T. schwach essigsaurem W. Durch Einw. von HCl in Pentamminkobalti- und Tetramminkobaltisalz gespalten. WERNER (*a. a. O.*, 4610).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.		
Co	23.50	23.58	23.42	23.47
Cl	28.30	28.34		
N	25.17	25.20	25.05	
H_2O	14.36	14.83	14.62 (bei 80°)	

4. *Bromid.* $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8]Br_4,4H_2O$. — Zu S. 489, Z. 2 von Abschnitt d, 4). — Zur Reinigung löst man das aus 1 g Sulfat erhaltene Bromid unter Erwärmen in 10 ccm essigsaurem W., filtriert die rotviolette Lsg. und läßt im Eisschrank stehen. — Prismatische, stark glänzende, granatrote Kristalle. Ausbeute 0.7 g.

Zu S. 489, Z. 4 von Abschnitt d, 4). — 1 Teil löst sich bei Zimmertemp. in ungefähr 75 T. W.; beim Erwärmen der Lsg. mit etwas HBr bildet sich ein olivenbraunes Salz, welches einer Bromoreihe angehört. WERNER (*a. a. O.*, 4612).

Auf S. 489 ist am Schluß von Abschnitt d) anzufügen:

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.		
Co	17.38	17.69		
Br	47.10	47.07	47.1	
H_2O	10.60	10.30	10.7	10.2 (über P_2O_5 u. bei 60°)

5. *Rhodanid.* $[Co_2(NH_2)(OH)(NH_3)_8](SCN)_4$. — Man löst 1 g Chlorid 3) über freier Flamme in 25 ccm essigsaurem W. und filtriert die Lsg. in eine gesättigte KSCN-Lsg. — Allmählich Abscheidung roter Kriställchen, die zu federähnlichen, leicht auseinanderfallenden Aggregaten verwachsen sind. Ausbeute 0.9 g. Ueber P_2O_5 und bei 60° kein Gewichtsverlust. Bei Zimmertemp. löst sich 1 T. in ca. 45 T. W. Beim Behandeln mit einer fast gesättigten Lsg. von NH_4Br entsteht 4). Gef. 22.75% Co, 35.35 N (ber. 22.71, 35.05). WERNER (*a. a. O.*, 4615).

d[1]) Nitratoaquooctammin-μ-aminodikobaltisalze.

$$\left[\begin{matrix}(H_3N)_4\\(H_2O)\end{matrix}Co\ldots\underset{H_2}{N}-Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(NO_3)\end{matrix}\right]X_4.$$

Nitrat. $[Co_2(NH_2)(NH_3)_8(OH_2)(NO_3)](NO_3)_4$. — Man verreibt 5 g Octammin-μ-aminooldikobaltinitrat (B, d, 1) mit 15 ccm konz. HNO_3. Das Ganze erstarrt bald zu einem Kristallkuchen, den man zerdrückt und dann unter zeitweiligem Verreiben 12 Stunden stehen läßt. Hierauf gibt man die M. auf Thon, wäscht sie, wenn HNO_3 möglichst vollständig entfernt ist, zu wiederholten Malen mit abs. A. und trocknet schließlich an der Luft. Ausbeute 5.1 bis 5.4 g (ber. 5.6 g). — Violettes Pulver. Geht durch fl. NH_3 in Dekammin-μ-aminodikobaltisalz (B, d[2]) über. Gef. 19.60% Co, 32.85 N (ber. 19.72, 32.78). WERNER (*Ber.* **41**, (1908) 3914).

d²) Dekammin-μ-aminodikobaltisalze. $\left[(H_3N)_5Co \ldots \underset{H_2}{N}-Co(NH_3)_5\right]X_5$.

Allgemeines. — Die Darst. erfolgt (vgl. Verb. 1.) nach dem Schema:

$$\left[(H_3N)_4Co\begin{matrix}\overset{H_2}{N}\\ \underset{H}{O}\end{matrix}Co(NH_3)_4\right](NO_3)_4 \xrightarrow{HNO_3} \left[\begin{matrix}(H_3N)_4\\(O_3N)\end{matrix}Co \ldots \overset{H_2}{N}-Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\(OH_2)\end{matrix}\right](NO_3)_4$$

$$\downarrow NH_3$$

$$\left[(H_3N)_5Co \ldots \overset{H_2}{N}-Co(NH_3)_5\right]X_5 \longleftarrow \left[(H_3N)_5Co \ldots \overset{H_2}{N}-Co(NH_3)_5\right](NO_3)_5.$$

Die Salze werden durch ein Gemenge von H_2SO_4 und HCl, ganz entsprechend ihrer Konstitution, in Chloropentamminchlorid und Hexamminchlorid gespalten.

1. *Nitrat.* $[Co_2(NH_2)(NH_3)_{10}](NO_3)_5$. — a) *Rohprod.*: Man trägt 5 g Nitratoaquooctammin-μ-aminodikobaltinitrat (B, d¹) in kleinen Portionen und unter gutem Umrühren in fl. NH_3 ein, läßt die dunkelpurpurne Lsg. im Kältegemisch stehen, wobei das überschüssige NH_3 allmählich verdunstet, verreibt die zurückbleibende hellviolette M. mit etwas W., saugt auf der Nutsche ab und wiederholt dies so oft, bis das W. nicht mehr braun, sondern rotviolett gefärbt erscheint. Aus den Laugen kann man durch Zusatz von wenig NH_4Br etwas in Lsg. gegangenes Dekamminsalz ausfällen; mit viel NH_4Br scheidet sich zurückgebildetes Octammin-μ-amino-olbromid in roten Kriställchen aus. — b) *Rein*: Man löst 1 T. von (a) in ca. 150 T. W., versetzt das Filtrat mit HNO_3 oder $NaNO_3$, löst die ausgeschiedenen rosaroten Nadeln unter schwachem Erwärmen in W., filtriert und läßt in der Kälte stehen. — Intensiv rotviolette Nadeln und Kriställchen. Besonders schön kristallisiert erhalten, wenn man das Salz unter Zusatz von einigen Tropfen HNO_3 in w. W. löst und die Lsg. über konz. HNO_3 stehen läßt: Zentimeterlange eckige dunkelblaurote Nadeln. — Läßt sich auch aus dem Bromid 5) durch Umfällen mit HNO_3 darstellen. — 1 Teil löst sich bei Zimmertemp. in etwa 200 T. W.; die Lsg. reagiert neutral. Wird aus der wss. Lsg. durch HNO_3 nahezu quantitativ wieder abgeschieden. Zers. sich beim Kochen mit konz. HNO_3 nicht. WERNER (*Ber.* **41**, (1908) 3916).

	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	19.21	18.93	19.06
N	36.48	36.25	36.4

2. *Sulfat.* $[Co_2(NH_2)(NH_3)_{10}]_2(SO_4)_5,3H_2O$. — Man versetzt wss. Bromid 5) mit einer konz. wss. Lsg. von Na_2SO_4. Sofortige Abscheidung feiner rosaroter Nädelchen, die sich bald wieder vollständig lösen, worauf das Sulfat langsam in kleinen leuchtend roten Nadeln und dünnen Prismen ausfällt. Waschen mit A. und Ae. — Wird bei 85° nicht zers.; teilweise, langsame Zers. bei 100°. Swl. in W. mit schwach rosaroter Farbe. WERNER (*a. a. O.*, 3921).

3. *Dithionat.* $[Co_2(NH_2)(NH_3)_{10}]_2(S_2O_6)_5,6H_2O$. — Man versetzt wss. Bromid 5) mit einer gesättigten wss. Lsg. von $Na_2S_2O_6$. Waschen des Nd. mit A. und Ae. — Leuchtend rosarotes Kristallpulver. Verliert über P_2O_5 4 Mol. H_2O; wird beim Erhitzen auf 60° oder 80° in Hexamminsalz und Hydroxopentamminsalz gespalten unter Abgabe von 4 Mol. H_2O. Swl. in Wasser. WERNER (*a. a. O.*, 3919).

2.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	20.65	20.62
SO_4	42.00	42.00
N	26.98	27.00
H_2O	4.73	4.85 (bei 85°)

3.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	
Co	15.56	15.69	15.63
S	21.10	21.25	
N	20.32	20.80	20.70
H_2O	4.75	4.9	

4. *Chlorid.* $[Co_2(NH_2)(NH_3)_{10}]Cl_5,H_2O$. — Man löst das rohe Nitrat 1) in W. und versetzt das Filtrat mit viel festem NH_4Cl. Wird noch einmal mit NH_4Cl umgefällt und dann vorsichtig aus w. H_2O umkristallisiert, so entstehen dünne rosarote Nädelchen. Löst man in w. H_2O, gibt zur Lsg. einige Tropfen HCl und stellt dann die Fl. neben konz. HCl, so kristallisieren nach einigen Tagen dünne glänzende rotviolette Nadeln aus. — Bei 85° keine Zers. 1 T. löst sich bei Zimmertemp. in etwa 90 T. W.; die Lsg. reagiert neutral, Farbe prachtvoll rot. Wird beim Kochen mit konz. oder verd. HCl nicht zersetzt. Beim Kochen der Lsg. in konz. H_2SO_4 mit dem gleichen Vol. konz. HCl scheidet sich allmählich ein Gemisch von Hexamminsalz und Chloropentamminsalz ab. WERNER (*a. a. O.*, 3917).

5. *Bromid.* $[Co_2(NH_2)(NH_3)_{10}]Br_5,H_2O$. — Durch Umfällen von rohem 1) mit NH_4Br gewinnt man ein Dekamminbromid, das zwar frei von μ-Aminoolsalz ist, aber immer etwas Nitrat enthält. Es ist ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Darst. der übrigen Salze der Reihe. — Zur Gewinnung von reinem Bromid verreibt man das Sulfat 2) oder das Dithionat 3) dreimal mit NH_4Br und etwas W., laugt das Rk.-Prod. mit wenig W. aus, wobei sich zunächst das überschüssige NH_4Br und dann erst das Bromid löst, und gibt zur filtrierten dunkelrosaroten Lsg. etwas NH_4Br. — Nadelige hellrosafarbige Flocken. Löst man dieselben unter Zusatz von einigen Tropfen HBr in w. H_2O und stellt die Lsg. neben konz. HBr, so erhält man glänzende, rotviolette, dünne Nadeln. — Bei 80° bis 85° entweicht das W. ohne Zers. 1 T. löst sich bei Zimmertemp. in ca. 200 T. W. Wird aus wss. Lsg. schon durch sehr kleine Mengen NH_4Br nahezu quantitativ ausgefällt. Beim Erwärmen mit einem Gemisch von konz. H_2SO_4 und HCl tritt Spaltung in Hexammin- und Chloropentamminsalz ein. WERNER (*a. a. O.* 3917).

4.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.	5.	Berechnet.	WERNER. Gefunden.
Co	23.62	23.46	Co	16.34	16.29
Cl	35.48	35.12	Br	55.38	55.10
N	30.84	31.10	N	21.34	21.60
H_2O	3.60	3.60	H_2O	2.48	2.26

C. KOBALTIAMMINE UNBEKANNTER KONSTITUTION.

Auf S. 512 ist am Schlusse zuzufügen:

Salze von SÖRENSEN.

59. $Co_2O(NH_3)_4(C_2O_4)_2,2H_2O$. Bzw. $\left[\begin{smallmatrix}(H_3N)_2\\(O_4C_2)\end{smallmatrix}Co{-}O{-}Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(C_2O_4)\end{smallmatrix}\right],2H_2O(?)$. — Der Nd., der beim Behandeln von Kaliumkobaltioxalat (in wss. Lsg.) mit kleinen Mengen wss. NH_3 (1 oder 2 Mol. auf 1 Mol. Kaliumsalz) entsteht, enthält immer geringe Mengen eines schweren dunkelroten, in W. so gut wie unl. Salzes. Zur Isolierung des roten Salzes behandelt man den Nd. mehrere Male mit 70° w. verd. H_2SO_4, bis der Rückstand u. Mk. rein erscheint; dann wäscht man ihn mit W., kocht ihn einmal mit einer k. gesättigten Lsg. von $(NH_4)_2C_2O_4$ aus und wäscht ihn dann wieder mit W. und schließlich mit A. Ausbeute aus 50 g Kaliumkobaltioxalat nur 0.72 g. — Swl. in W.; die wss. Lsg. gibt mit einer Lsg. von Calciumacetat keinen Nd. Bei der Einw. von konz. HCl bildet sich Dichlorodiaquodiamminkobaltichlorid (A, III, i, 3). SÖRENSEN (*Studier over Kobaltidoxalater, Kopenhagen* 1899, 161). — Vielleicht gehört diese Verb. zur Klasse der Diolsalze gemäß der Formel: $\left[\begin{smallmatrix}(H_3N)_2\\(O_4C_2)\end{smallmatrix}Co\begin{smallmatrix}H\\O\\ \\O\\H\end{smallmatrix}Co\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(C_2O_4)\end{smallmatrix}\right]$. P. PFEIFFER.

			Sörensen.	
2Co	118.2	28.54	28.00	28.14
$2C_2O_4$	176 0	42.49	42.97	42.21
$4NH_3$	68.0	16 42	16.30	16.24
$O+2H_2O$	52.0	12.55		
$Co_2O(NH_3)_4(C_2O_4)_2,2H_2O$	414.2	100.00		

60. $Co_4O_3(NH_3)_6(C_2O_4)_3,10H_2O$ oder $Co_4O_4(NH_3)_6(C_2O_4)(C_2O_4H)_2.9H_2O$. — Bildet sich als Nebenprod., wenn man eine Lsg. von 50 g Kaliumkobaltioxalat in 250 ccm W. in der Wärme mit 40 ccm einer 5 n.-Lsg. von NH_3 behandelt. — Braunschwarzer, ziemlich kristallinischer Nd.; u. Mk. gelbe oder bräunlichgelbe rhomboïdale Tafeln, die oft zu Bündeln oder Rosetten vereinigt sind. Ausbeute nur 0.12 g. Die Verb. hat ausgesprochenen Säurecharakter und gibt anscheinend Salze des NH_4, Ba, Ca und Ag. Bei der Spaltung mit konz. HCl entsteht kein kristallinisches Produkt. Sörensen (*a. a. O.*, 171).

	Berechnet.	Sörensen. Gefunden.
Co	28.47	28.61
C_2O_4	31.79	34.03
NH_3	12.28	12.18

P. Pfeiffer.

Kobalt und Kalium. I. C. *Kaliumkobaltit.* — Zu S. 515, Z. 1 v. o. — *Gazz. chim. ital.* **37**, I, 581; *C.-B.* **1907**, IIa, 578.

II. B. *Kaliumkobaltorthophosphate.* a) $K_3Co_3(PO_4)_4$. Zu S. 522, Z. 11 v. o. — Rosafarben durchsichtig; Auslöschungswinkel ungefähr 45°. D.[20] 2.9. Ouvrard (*Ann. Chim. Phys.* [6] **16**, (1889) 324).

Auf S. 522 ist hinter Z. 13 v. o. einzufügen:

		Ouvrard.	
K_2O	35.10	34.86	34.74
CoO	29.55	29.41	29.18
P_2O_5	35.35	35.10	35.06
$K_3Co_3(PO_4)_4$	100.00	99.37	98.98

b) $KCoPO_4$. — Zu Seite 522, Z. 14 v. o., hinter CoO einfügen. — Zusatz von KCl ändert nichts. — 2. Aus KPO_3 und überschüssigem CoO. — 3. Aus $Co_3(PO_4)_2$ und KCl. — 4. Aus K_3PO_4 und einer beträchtlichen Menge CoO. — Schön blaue durchsichtige orthorhombische Prismen mit Längsauslöschungen. D.[20] 3.5. Ouvrard.

Auf S. 522 ist hinter Z. 19 v. o. einzufügen:

		Ouvrard.	
K_2O	24.38	24.09	24.10
CoO	38.85	38.27	38.82
P_2O_5	36.77	36.51	36.42
$KCoPO_4$	100.00	98.87	99.34

VII. F. c) *Kaliumkobalticyanid.* $K_3Co(CN)_6$. — Zu S. 527, Z. 12 v. o. — Leitfähigkeit nach Wl. Kistiakowsky (*Z. physik. Chem.* 6, (1890) 100):

a	m. E. 18°	a	m. E. 18°
$K_3Co(CN)_6$ (110.7)	H_2O $_{18°}$ (2—2.3)	$K_3Co(CN)_6$ (110.7)	H_2O $_{18°}$ (2—2.3)
0.00001969	159.7	0.000992	150.9
"	160.6	0.001974	146.7
0.0000391	161.6	0.003855	143.2
0.00007682	159.4	0.00913	135.5
0.0001805	157.0		

a = g-Aeq. in 1000 g Lsg. — m. E. 18° = äqu. Leitfähigkeit bei 18°.

Gefrierpunktserniedrigung nach Wl. Kistiakowsky:

α	β	Ern.	i beob.
$K_3Co(CN)_6$.(332)			
16.61	0.5003	2.345	2.48
8.285	0.2495	1.255	2.66
4.069	0.1226	0.685	2.88
2.008	0.06048	0.3485	3.05

α = Gehalt von wasserfreiem Salz in 100 g W.; β = Gehalt von wasserfreiem Salz, ausgedrückt in g-Mol. in 1000 g W.; Ern. = gef. Gefrierpunktserniedrigung in ° C.; i beob. = das aus den Beobachtungen ber. Verhältnis zwischen der gef. und der ber. Erniedrigung.

Kobalt und Natrium. II. *Natriumkobaltinitrit.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 532, Z. 7 v. u. — Verwendung zur Best. von K in Silikaten: W. Autenrieth (*C.-B. Miner.* **1908**, 513; *C.-B.* **1908**. II, 1125).

V. A. *Natriumkobaltohypophosphat.* $Na_2CoP_2O_6,1^1/_2H_2O$. — Zu S. 535, Z. 15 v. u. — Man nimmt 23 g $Na_4P_2O_6,10H_2O$ auf 11.5 g $CoCl_2,6H_2O$, filtriert den rosaroten Nd. nach 24 Stdn. und trocknet auf Porzellan. — Hellrosa Pulver, wenn es mehr W. enthält als obiger Formel entspricht, u. Mk. sechseckige Tafeln. Verliert in 10 Tagen über H_2SO_4 41.10 % und wird dunkelviolett, hat dann obige Zus. Verliert bei 110° in 3 Stdn. noch 4.30 % H_2O oder 0.7 Mol. Die rosa gefärbte Verb. wird beim Erhitzen über freier Flamme erst tiefblau und geht dann plötzlich in eine schwarze zusammengesinterte M. über. P. Drawe (*Einige neue Salze der Unterphosphorsäure, Dissert. Rostock* (*Görlitz*) 1888, 31).

Ueber H_2SO_4.	Berechnet.	Drawe. Gefunden.
Na	15 92	16.60
Co	20.33	20.00
P_2O_6	54.45	54.32

B. *Natriumkobaltoorthophosphate.* a) $NaCoPO_4$. — Zu S. 535, Z. 14 v. u. hinter NaCl einfügen. — Durch Zusammenschmelzen. — Darst. auch aus $Na_4P_2O_7$ mit überschüssigem CoO oder NaCl, oder aus $Co_3(PO_4)_2$ mit überschüssigen NaCl. — Orthorhombisch mit Längsauslöschungen. D.[20] 3.6. Ouvrard (*Ann. Chim. Phys.* [6] 16, (1889) 325).

	Berechnet.	Ouvrard. Gefunden.	
CoO	42.38	42.16	42.58
P_2O_5	40.11	39.98	40.01

Auf S. 535 ist hinter Z. 11 v. u. einzufügen:

a[1]) $Na_4Co(PO_4)_2$. — Durch Zusammenschmelzen 1. von $Na_4P_2O_7$ mit wenig CoO, 2. von Na_3PO_4 mit CoO. — Isomorph mit dem entsprechenden Zinksalz. D.[20] 2.5. OUVRARD.

	Berechnet.	OUVRARD. Gefunden.	
CoO	21.75	21.86	21.90
P_2O_5	41.75	41.50	41.52

C. *Natriumkobaltopyrophosphat.* $8Na_2O,10CoO,9P_2O_5$. — Zu S. 535, Z. 2 v. u. — D.[20] 3.2. OUVRARD.

VI. K. *Natriumkobaltorhodanid.* $Na_2Co(SCN)_4,8H_2O$. — Zu S. 538, letzte Zeile. — Verliert bei 100° etwa 20 % H_2O. Schmilzt beim Erwärmen im Kristallwasser. R. COHN (*Dissert., Berlin* **1901**, 37).

			COHN.		Mittel.
2Na	46	9.56	9.49	9.41	9.45
Co	59	12.26	11.88	12.31	12.10
4SCN	232	48.23	(S: 26.24	26.53)	47.84
$8H_2O$	144	29.95			
$Na_2Co(SCN)_4,8H_2O$	481	100.00			

Kobalt und Aluminium. A. *Aluminiumkobalt.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 544, Z. 14 v. o. — Die Wärmeentwicklung beim Zusammenschmelzen von Al mit Co ist erheblich geringer als die beim Zusammenschmelzen von Al mit Ni. — Resultate der *Abkühlungsversuche:*

Gew.-% Co (abgewogen)	Ausscheidung einer Kristallart Beginn der Kristallisation	Ende der Kristallisation	Temp. des 1. Haltepunktes in °	Zeit des 1. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes in °	Zeit des 2. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 3. Haltepunktes in °	Zeit des 3. Haltepunktes in Sek.	Umwandlungstemperaturen in °
Reines Al	654								
2	711		641	155					557
3.5	735		644	130					552
5	784		642	120					554
10	869		644	110					550
15	922		644	80					550
20	941		643	60					546
23	975		641	45	931	20			
26.6	1018		635	35	949	20			547
33.4	1083				949	20			544
35	1118				945	15			544
40	1169				909	10	1145	25	
45	?				903	5	1175	50	
46.5	?						1167	55	
50	1416						1173	45	1123
52	1445						1153	40	1100
55	1514						1172	35	1116
60	1600						1156	25	1095
65	1610						1160		
68.5	1628								
75	1605	1565							
80	1544	1464							
82.5	1491	1420							
85	1440	1380							790
87.5	1386	1375							760
89	1382	1375							785
90	1375								830
91	1400	1380							840
92	1425								1060
95	1430								
Reines Co	1491								1130

Die Kurve des Beginnes der Kristallisation (Zustandsdiagramm s. Original) besteht aus vier Aesten und hat zwei Knicke bei 20 % bzw. 38 % Co, ein Maximum bei 68.5 % Co und wahrscheinlich einen Minimalpunkt bei 90.5 % Co. — Aus den an Co reicheren Schmelzen scheidet sich beim Abkühlen nicht reines Co. sondern eine Reihe von Al enthaltenden Mischkristallen aus. Zwischen 100 % und 90.5 % Co zeigen die Abkühlungskurven deutlich ausgeprägte Kristallisationsintervalle, und dementsprechend bestehen diese Legierungen auch aus unter sich homogenen Polyedern. — Zwischen 90.5 % bis 68.5 % Co zeigen alle Abkühlungskurven Kristallisationsintervalle, aber nur die Legierungen zwischen 80 % bis 68.5 % Co bestehen aus unter sich homogenen Polyedern. — Die an Co reicheren Legierungen von 100 % bis 68.5 % Co wirken auf eine empfindliche Magnetnadel ein, doch nimmt die Magnetisierbarkeit schnell ab, so daß die Verb. CoAl (68.5 % Co) nur außerordentlich schwach magnetisierbar ist. — Zwischen 67 % und 70 % Co scheidet sich CoAl (s. dieses) aus. — Bei 1165° bildet sich durch Rk. der Schmelze C auf CoAl die Verb. Co_2Al_5 (s. dieses). — Bei 60 % bis 50 % Co und 1110° zeigt sich eine schwache Wärmetönung, welche von einer polymorphen Umwandlung der Verb. Co_2Al_5 herzurühren scheint, merkwürdigerweise aber in Konglomeraten ohne CoAl ausbleibt. — Bei 940° reagiert die Schmelze B mit Co_2Al_5 unter B. von Co_3Al_{13} (s. dieses). — Bei 550° tritt von 0 % bis 46.5 % Co eine geringe Wärmetönung ohne mk. erkennbare Strukturänderung auf. Da diese von 2 % bis etwa 20 % Co abzunehmen, darauf bis 33 % zuzunehmen und dann wieder abzunehmen scheint, liegen vielleicht durch zwei verschiedene Ursachen, nämlich B. einer an Co ärmeren Verb., bzw. polymorphe Umwandlung von Co_3Al_{13}, bedingte Wärmeeffekte vor, die zufälligerweise bei derselben Temp. auftreten. Al selbst zeigt bei 550° keine merkliche Wärmetönung. A. G. C. Gwyer (*Z. anorg. Chem.* 57, 140; *C.-B.* 1908, 1, 1035).

b) Co_3Al_{13}. — Zu S. 544, Z. 21 v. o. — Bildet sich bei 940° durch Rk. der Schmelze B (Zustandsdiagramm s. Original) mit Co_2Al_5. Gwyer.

a[1]) CoAl. — Scheidet sich zwischen 67 % und 70 % Co aus. — Die Zus. der Verb. ergibt sich aus folgendem: 1. Die Zeitdauer der Kristallisation verschwindet bei 1165° und 68 % Co und 2. finden sich in der Legierung mit 65 % Co erhebliche Mengen einer neuen Kristallart, während CoAl (mit 68.5 % Co) bei 1628° vollständig auskristallisiert und aus unter sich homogenen Polyedern besteht. — Außerordentlich schwach magnetisierbar. Gwyer.

Auf S. 544, Z. 16 v. o. ist einzufügen:

b[1]) Co_2Al_5. — Bildet sich bei 1165° durch Rk. der Schmelze C (Zustandsdiagramm s. Original) mit CoAl. Die B. tritt ohne Unterkühlung ein und die Zeitdauer der Kristallisation bei 1165° hat ein scharfes Maximum bei 46.5 % Co. Ferner verschwindet die Zeitdauer der Kristallisation bei 940° zwischen 46 % und 47 % Co. (Ber. für Co_2Al_5: 46.54 % Co). Gwyer.

Auf S. 544, Z. 33 v. o. ist einzufügen:

B.[1] *Aluminiumkobaltsulfid.* — Erhitzt man ein Gemisch von 2 At. Al und 1 At. Co in H_2S, so erhält man goldgelbe Blättchen, die sich an der Luft sehr schnell dunkel färben. Houdard (*Compt. rend.* 144, 1114; *C.-B.* 1907, IIa, 285).

Kobalt und Titan. — Auf S. 545 ist hinter Z. 3 v. o. einzufügen:

A[1]. *Kobaltotitanfluorid.* $CoTiFl_6,6H_2O$. — Man löst frisch gefälltes basisches Kobaltkarbonat in H_2TiFl_6 und engt ein oder versetzt mit sehr viel A. — Rote hexagonale Säulen. Verliert bei 100° bis 110° zunächst 3 Mol. H_2O, dann neben W. auch Fl. Beträgt die Gewichtsabnahme die 6 Mol. H_2O entsprechende, so ist die Verb. unl. in W. geworden. Sll. in W., noch beträchtlich l. in 50 %ig. A., unl. in abs. A. Engelskirchen (*Beiträge z. Kenntn. der Salze der Kiesel- und Titanfluorwasserstoffsäure, Dissert., Berlin* 1903, 28).

		Engelskirchen.			
Co	17.92	18.33	17.98	17.85	17.76
Ti	14.61	15.06	14.90	15.02	14.84
Fl	34.61	34.13	33.33		
H_2O	32.86				
$CoTiFl_6,6H_2O$	100.00				

Kobalt und Silicium. A. *Kobaltsilicide.* — Auf S. 545, Z. 6 v. o. ist einzufügen:

A[1]. *Allgemeines.* — Co und Si mischen sich im fl. Zustande in allen Verhältnissen, im festen nur zwischen 0 % und 7.5 % und zwischen 91 % und 100 % Si. — Resultate der *thermischen Untersuchung:*

Gew.-% Si Korrigiert	Temp. der ersten Ausscheidung	Haltepunkt		Haltepunkt		Umwandlung cde	
		Temp.	Zeitdauer	Temp.	Zeitdauer	Temp.	Zeitdauer
0	1446						
1.69	1426						
4.19	1404						
7.02	1373						
9.19	1323	ab 1205	20				
14.30	1214	ab 1201	130				
16.69	1272	ab 1205	80				
19.10	1327						
21.69	1291	fg 1251	30			1168	20
23.84	1273	fg 1250	50			1200	35
26.69	1331	fg 1248	80			1213	35
28.70	1357	fg 1249	50			1216	25
31.25	1389					1214	10
33.20	1393						
36.20	1388	hF 1278	70				
38.36	1365	hF 1279	90				
41.20	1339	hF 1275	160				
43.70	1335	hF 1276	210				
46.70	1298	hF 1277	260				
48.72	1277	hF 1277	300	ik 1213	50		
51.20	1258			ik 1213	160		
53.70	1233			ik 1214	80		
56.20	1252						
58.70	1307			lm 1236	120		
60.18	1287			lm 1235	290		
62.68	1242			lm 1237	210		
67.82	1255			lm 1235	130		
77.82	1311			lm 1238	50		
87.55	1365						
90.18	1384						
92.68	1391						
95.18	1414						
100	1443						

Mittlere Temp. des Haltepunktes bei ab: 1204, fg: 1249, hF: 1277, ik: 1213, lm: 1236. — Temp. des Endes der Kristallisation bei 0 % Si 1391, 1.69 % Si 1336, 92.68 % Si 1297, 95.18 % Si 1341°.

Der F. von reinem Co sinkt auf Zusatz von Si längs der Kurve AB (Zustandsdiagramm s. Original) bis zum Punkte B, der bei 1204° und 15 % Si liegt. Auf der Kurve AB beginnt die Kristallisation einer Reihe von an Co reichen Mischkristallen. — Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit mehr als 7.5 % Si finden sich noch bei durchschnittlich 1204° deutlich ausgeprägte Haltepunkte, und die Legierungen bestehen aus großen primär ausgeschiedenen Kristallen und einem feinkörnigen Eutektikum. — Die Legierung mit 14.30 % Si besteht fast ausschließlich aus einem Eutektikum von außerordentlich feiner, aber deutlich lamellarer Struktur. — Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 15 % bis 20 % Si sind zwei thermische Effekte zu beobachten. Die Temp. der primären Ausscheidung steigt mit zunehmendem Gehalt an Si stark an und erreicht bei etwa 19.5 % Si und 1327° ein Maximum, während der zweite Effekt konstant bei durchschnittlich 1204° liegt; seine Zeitdauer wird bei etwa 19.5 % Si gleich Null. Bei derselben Konz. wird auch die Zeitdauer des eutektischen Haltepunktes bei 1249° und die Zeitdauer einer bei tieferen Tempp. eintretenden Rk. im festen Zustande gleich Null. Hier bildet sich die Verb. Co_2Si (s. diese). — Durch Zusatz von Si sinkt der F. der Verb. Co_2Si längs

CD bis zu D und steigt dann bis zu 1395° (interpoliert) und 32.5% Si, wo die Verb. CoSi (s. diese) kristallisiert. — Die Abkühlungskurven der Legierungen zwischen 19.4% und 32.5% Si weisen noch einen dritten Wärmeeffekt mit kleiner Unterkühlung unterhalb 1250° auf. — Wenn man die Legierungen mit 19.4% bis 32.5% Si bei 1215° abschreckt, so entspricht die Struktur den thermischen Erscheinungen, die sich bei ihrer Kristallisation vollziehen. Läßt man sie dagegen langsam abkühlen, so ist ihre Struktur durch die dann vollzogene Rk. in festem Zustande völlig unverändert. Die abgeschreckten Legierungen mit 19.4% bis 25.5% Si bestehen aus großen weißen Kristallen der Verb. Co_2Si und einem Eutektikum, welches auch in den folgenden Legierungen wieder vorkommt. Die Legierungen zwischen 25.5% bis 32.5% Si zeigen nach dem Abschrecken die dunkel geätzten großen abgerundeten Kristalle der Verb. CoSi neben dem Eutektikum, von dem auf der Schlifffläche der Legierungen mit 28.70% Si, die zur Hauptmenge aus den Kristallen der Verb. CoSi bestehen, nur wenig zu erkennen ist. — Ueberschreitet man bei langsamer Abkühlung der Legierungen mit 19.4% bis 32.5% Si die Tempp. der Kurve cde, so bildet sich aus den vorhandenen Kristallen eine neue Kristallart, nämlich lange Nadeln, die mit ziemlicher Genauigkeit in einem Winkel von 60° zueinander angeordnet sind; ihre Menge nimmt von 19.4% bis 25.5% Si zu und wird darauf wieder geringer, um bei 32.5% wieder ganz zu verschwinden (s. Co_3Si_2). — In den Legierungen mit 32.5% bis etwa 49% Si reagiert CoSi bei 1277° mit der Schmelze (mit 49% Si) unter B. von $CoSi_2$ (s. dieses). — Der F. von $CoSi_2$ wird durch Zusatz von Si erniedrigt und sinkt bis zum eutektischen Punkte G bei 1213°. — Die Legierungen mit 49.1% bis 54.3% Si zeigen u. Mk. die großen primären, nach dem Aetzen mit HFl und HNO_3 dunkel erscheinenden Kristalle der Verb. $CoSi_2$ und das Eutektikum G. — Das gleiche Eutektikum zeigen auch die Legierungen mit 54.3% bis 59% Si, doch sieht man hier primär ausgeschieden die bedeutend heller erscheinenden Kristalle der Verb. $CoSi_3$ (s. diese). — Das Eutektikum J liegt bei 1236° und hat die Zus. von etwa 62% Si. Es findet sich nur in den Legierungen mit 59.1% bis etwa 91% Si und ist in denen mit 59.1% bis 62% Si begleitet von den großen grauen Kristallen der Verb. $CoSi_3$, in denen mit 62% bis 91% Si dagegen von hellglänzenden Kristallen. Da die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 91% Si verschwindet und die Legierungen mit 91% bis 100% Si u. Mk. ein homogenes Aussehen haben, so ist zu schließen, daß sich längs der Kurve JK eine Reihe siliciumhaltiger Mischkristalle ausscheidet. Die Kurve des Endes der Kristallisation mündet ebenfalls in den Punkt mit 91% Si; also befindet sich zwischen 62% und 91% Si eine Mischungslücke in festem Zustande. Die Legierungen mit 91% bis 100% Si bilden also ungesättigte Mischkristalle, während die aus den Schmelzen mit 62% bis 91% Si sich ausscheidenden Mischkristalle bei 1236° in den gesättigten Mischkristall mit 91% Si und das Eutektikum J zerfallen. — Magnetisierbar sind nur die Legierungen mit 0% bis 19.5% Si, die an Co reiche Mischkristalle enthalten; die magnetische Intensität wächst mit dem Gehalt an Co.

Gehalt an Si in Gew.-%	Temp. des Verlustes der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen in °	Temp. der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen in °	Mittel
0	1136	1119	1128
1.69	1117	1100	1109
4.19	1087	1065	1076
7.02	1051	1024	1038
9.19	1049	1023	1036
14.30	1042	1028	1034
16.69	1047	1032	1040

K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* 59, 327; *C.-B.* 1908, II, 1160).

Auf S. 545 ist vor a) Co_2Si einzuschieben:

A². *Bestimmte Verbindungen.*

a) Co_2Si. — Zu S. 545, Z. 12 v. o. — 3. Eine Legierung mit 19.10% Si kristallisiert wie ein reiner Stoff und besteht u. Mk. aus fast vollständig homogenen Polygonen, umgeben von nur sehr geringen Mengen eines feinen Eutektikums. (Ber. 19.40% Si.) Lewkonja.

Zu S. 545, Z. 13 v. o. — Weiße Kristalle, die bei 1327° schmelzen. Lewkonja.

Auf S. 545 ist vor b) einzufügen:

a[1]) Co_3Si_2. — Bildet sich bei den Tempp. der Kurve cde (Zustandsdiagramm s. Original) aus Co_2Si und CoSi. — Lange glänzende Nadeln. LEWKONJA.

b) CoSi. — Zu S. 545, Z. 23 v. u. — Große abgerundete Kristalle, die bei 1393° schmelzen. — Für die Existenz dieser Verb. sprechen folgende Gründe: 1. Das Maximum liegt bei der durch die Zus. CoSi geforderten Konz.; 2. die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation wird bei 1249° bei etwa 32.5% Si gleich Null; 3. ebenso verhält sich die Zeitdauer des Haltepunktes bei 1277°; 4. die Zeitdauer der Rk. in festem Zustande wird bei etwa 32.5% Si gleich Null; 5. die Legierungen mit 31.25% und 33.70% Si bestehen u. Mk. fast nur aus unter sich gleichen Polygonen. LEWKONJA.

c) $CoSi_2$. — Zu S. 545, Z. 10 v. u. – In den Legierungen mit 32.5% bis etwa 49% Si reagiert die primär ausgeschiedene Verb. CoSi bei 1277° mit der Schmelze (mit 49% Si) unter B. einer neuen Kristallart, deren Zus. von der der Schmelze nur wenig verschieden ist. Das Maximum dieser Rk. liegt bei 48.9% Si. Ferner verschwindet die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 1213° und 49.2% Si. — Auf thermischem Wege gef. 49% Si; ber. 49.1 — Der F. (1277°) wird durch Zusatz von Si erniedrigt. LEWKONJA.

Auf S. 545, Z. 10 v. u. ist einzufügen:

d) $CoSi_3$. — Entsteht bei 59.1% Si und schmilzt bei 1310°. — Für die Existenz dieser Verb. sprechen folgende Umstände: 1. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 1213° wird bei 58.7% Si gleich Null; 2. die Zeitdauer des eutektischen Haltepunkts bei 1236° verschwindet bei 59.6% Si; 3. die Legierung mit 58.7% Si besteht aus fast homogenen Polygonen; 4. der F. dieser Legierung ist das Maximum der Kurve GHJ (Zustandsdiagramm s. Original). Ber. 59.1% Si. LEWKONJA.

C. *Kobaltosilicofluorid.* $CoSiFl_6,6H_2O$. — Zu S. 546, Ende von Abschnitt C). — Gef. 19.24% Co (ber. 19.06). — Aus einer gemischten Lsg. von mol. Mengen C) und NH_4SiFl_6 kristallisiert beim Konzentrieren in der Luftleere kein Doppelsalz aus, sondern scheidet sich zunächst NH_4SiFl_6 ab. ENGELSKIRCHEN (*a. a. O.*, 37, 41).

Kobalt und Chrom. — Zu S. 546, Z. 22 v. u. — Hier einfügen:

A°. *Kobaltchrom.* — Co und Cr sind in fl. und festem Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar. — Resultate der *thermischen Untersuchung:*

Eingewogen Gew.-% Cr	Temp. des Beginns der Kristallisation	Temp. des Endes der Kristallisation	Temp. des Haltepunkts
0	1440		
10	1421	1387	?
15	1411	1365	?
20	1410	1353	?
25	1396	1343	?
30	1377	1332	?
35	1365	1318	?
40	1347	1319	?
45	1334	1322	1215
50	1348	1320	1222
55	1380	1330	1228
60	1414	1349	1224
65	1452	1367	1221
70	1484	1390	1217
75	1512	1411	1234
80	1517	1441	1232
85	1528	1464	1226
95	1545	1509	?
100	1547		
		Mittel	1223

Bei durchschnittlich 1225° finden sich auf den Abkühlungskurven (Zustandsdiagramm s. Original) der Schmelzen mit 45 % bis 85 % Cr deutlich ausgeprägte Haltepunkte. Hier muß also eine Rk. im festen Zustande stattfinden. — Das Minimum auf der Kurve des Beginns der Kristallisation liegt bei 47 % Cr und etwa 1320°. Bei 1225° ändert sich die Struktur der Legierungen mit mehr als 30 % Cr recht wesentlich, während die Legierungen von 0 % bis 30 % Cr nach langsamer Kühlung und nach Abschrecken nicht merklich verschieden waren. Die oberhalb 1225° ziemlich homogenen Mischkristalle haben sich bei 1225° in zwei voneinander recht erheblich verschiedene Elemente gespalten, in ein chromreiches gelbes und ein dunkleres an Co reiches. Mit steigendem Gehalte an Cr nimmt die Menge des hellen zu und die des dunkleren ab, doch konnte die Konz., bei welcher die Menge des hellen Elements am größten ist, nicht konstatiert werden. — Bei Zimmertemp. sind nur die Legierungen bis zu 25 % Cr *magnetisierbar*; die Legierung mit 15 % Cr besitzt die größte magnetische Intensität:

Gehalt an Cr in Gew.-%	Relative magnetische Intensität	Verlust der Magnetisierbarkeit in °
0	15.70	1056
10	22.50	686
15	33.80	300
20	5.28	?
25	0.20	?

Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* 59, 323; *C.-B.* 1908, II, 1160).

B. *Kobaltochromate.* — Auf S. 547, Z. 16 v. o. ist einzuschieben:

d) *Kobaltodichromat.* $CoCr_2O_7,H_2O$. — Aus 21 g CrO_3, 11 g $CoCO_3$ und 15 ccm W. wie die Nickelverbindung (s. S. 1421) dargestellt, mit wenig W. gewaschen und schnell mit A. und Ae. getrocknet. — Glänzend schwarze Kristalle; an der Luft zerfließlich, sll. in Wasser. S. H. C. Briggs (*Z. anorg. Chem.* 56, 247; *C.-B.* 1908, I, 335).

	Berechnet.	Briggs. Gefunden.
Co	20.12	20.11
CrO_3	68.28	67.90

E. *Ammoniumkobaltochromate.* — Auf S. 547, Z. 5 v. u. ist einzufügen:

c) $(NH_4)_2Co(CrO_4)_2,6H_2O$. — 30 g $(NH_4)_2CrO_4$ in 60 ccm W. von 20° werden langsam zu einer mit Eis und NaCl gekühlten Lsg. von 40 g krist. Kobaltacetat in 120 ccm W. hinzugefügt. Man läßt die Temp. nicht über — 5° steigen, wäscht das nach kurzer Zeit auskristallisierende Doppelsalz mit wenig eiskaltem W. und trocknet es mit A. und Ae. Ausbeute 14 g. — Gut ausgebildete braungelbe Prismen. Läßt man sie einige Tage bei 8° stehen, so wird die Farbe dunkler und es geht W. fort. Bei 20° findet die Zers. schnell statt. Eine zersetzte Probe, welche über H_2SO_4 bei gewöhnlichem Drucke getrocknet war, enthielt 52.7 % CrO_3; einem Gewichtsverlust von 3 Mol. H_2O entsprechen 52.5 %. S. H. C. Briggs.

	Berechnet.	Briggs. Gefunden.
Co	13.55	13.90
CrO_3	45.98	45.55
NH_3	7.83	7.93

d) *Ammoniumkobaltochromat-Ammoniak.* $(NH_4)_2Co_3(CrO_4)_4,2NH_3,3H_2O$. — Aus $CoCl_2$ und $(NH_4)_2CrO_4$. — Sehr dunkelrotbrauner, aus eckigen undurchsichtigen Körnern bestehender Nd., der sich auch bei längerer Berührung mit der Mutterlauge nicht sichtbar ändert; lufttrocken dunkel bräunlichkirschrot. — Wird durch W. wie durch Erhitzen zersetzt. Der Glührückstand ist

grünschwarzes Kobaltchromit. M. GRÖGER (*Z. anorg. Chem.* 58, 412; *C.-B.* 1908, II, 760).

	GRÖGER.					
	Prozente.		Molekularverhältnis.			
			NH_3 :	CoO :	CrO_3 :	NH_4Cl
NH_3	9.16					
CoO	28.69	Im Rohniederschlag	1.404	1	1.376	0.015
CrO_3	52.67	In der Mutterlauge	0.028	0	0.028	0.015
NH_4Cl	0.31	Im Reinniederschlag	1.376	1	1.348	0

O. *Kobaltochromicyanid.* — Zu S. 549, Z. 4 v. o. — a) *Von unbestimmter Zusammensetzung.* — Kobaltosalze werden durch $K_2Cr(CN)_6$ blau gefällt. BERZELIUS (Lehrb.). Der fleischfarbene Nd. ist unl. in Säuren, gibt mit NH_3 eine gelbe Lsg. A. KAISER (*Ann. Suppl.* 3, (1864/65) 170).

Auf S. 549 ist hinter Z. 19 v. o. einzuschieben:

P[1]. *Verbindungen von Kobaltochromaten mit organischen Stoffen.* a) *Von Kobaltochromat. Mit Aethylendiamin. Kobaltochromat-Aethylendiamin.* $CoCrO_4, 2C_2H_4.N_2H_4$. — Wird anstatt des erwarteten Dichromats erhalten. — Lange, gelb gefärbte Nadeln. N. PARRAVANO u. A. PASTA (*Gazz. chim. ital.* 37, II, 259; *C.-B.* 1907, IIb, 1923).

		PARRAVANO u. PASTA.
Co	19.78	19.42
Cr	17.65	17.70
N	19.02	18.58

b) *Von Kobaltodichromat.* α) *Mit Anilin. Kobaltdichromat-Anilin.* $CoCr_2O_7,4C_6H_5.NH_2$. — Wie die entsprechende Nickelverbindung (S. 1423). — Rotes Pulver. — Zersetzt sich mit Wasser. N. PARRAVANO u. A. PASTA.

		PARRAVANO u. PASTA.
Co	9.11	9.17
Cr	16.10	15.39
N	8.67	8.71

β) *Mit Pyridin. Kobaltdichromat-Pyridin.* $CoCr_2O_7,4C_5H_5N$. — 1. Wie die entsprechende Nickelverbindung (S. 1423). N. PARRAVANO u. A. PASTA (*Gazz. chim. ital.* 37, II, 258; *C.-B.* 1907, IIb, 1923; *Z. anorg. Chem.* 57, 240; *C.-B.* 1908, I, 1150). — 2. Man gibt eine k. gesättigte Lsg. von 6 g $K_2Cr_2O_7$ zu einer k. Lsg. von 5 g krist. $CoCl_2$ und 10 g C_5H_5N in 50 ccm Wasser. S. H. C. BRIGGS (*Z. anorg. Chem.* 56, 256; 58, 120; *C.-B.* 1908, I, 335 u. 2133). — Aus W. leicht zersetzliche, feine, schwarze Nadeln. N. PARRAVANO u. A. PASTA. — Dunkelbraunes Pulver. S. H. C. BRIGGS. — Leitfähigkeit nach N. PARRAVANO u. PASTA:

v	128	256	512	1024
μ	116.0	124.2	132.6	140.8

		PARRAVANO u. PASTA.
	Berechnet.	Gefunden.
Co	9.97	10.18
Cr	17.61	18.10
N	9.49	9.56

		BRIGGS.
	Berechnet.	Gefunden.
Co	9.98	10.20
CrO_3	33.83	33.52

Auf S. 549 ist hinter der letzten Zeile einzufügen:

R. *Cäsiumkobaltochromat.* $Cs_2Co(CrO_4)_2,6H_2O$. — 2 g Cs_2CrO_4 in 6 ccm möglichst k. W. gelöst werden zu einer Lsg. von 1.2 g krist. Kobaltacetat bei — 5° gegeben. Die Temp. wird auf — 5° bis — 6° gehalten und das Cs_2CrO_4 langsam und unter heftigem Umschütteln hinzugefügt. — Kleine glänzende mit etwas braunem Pulver gemischte Kristalle. Kann von basischem Salz nicht befreit werden. S. H. C. BRIGGS.

		BRIGGS.
	Berechnet.	Gefunden.
Co	8.87	9.95
CrO_3	30.10	30.85

Kobalt und Molybdän. E. *Ammoniumkobaltimolybdate.* — Auf S. 556 ist vor Verb. F) einzuschieben: — c) *Von zweifelhafter Formel.* — Man oxydiert (vgl. das Nickelsalz, S. 1424) $CoSO_4$ in Ggw. von Ammoniummolybdat mit (a) H_2O_2 oder (b) $(NH_4)_2S_2O_8$. — Grüne Kristalle. — Aus der Mutterlauge von (a) erhält man fast schwarze Kristalle, die viel löslicher als die grünen sind. — Die Salze wurden nicht analysiert; vielleicht liegen die O, a[1]) und O, b[1]) entsprechenden Verbb. vor. R. D. Hall (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 703).

O. *Kaliumkobaltimolybdate.* — Zu S. 559, Z. 1 v. o. — Oxydiert man Kobaltosalze in Ggw. von Alkalimolybdat mit Br, so erhält man (eine blaue Lsg., die beim Abkühlen grüne Kristalle absetzt, R. D. Hall) b[1]) hellgrünes $3K_2O,Co_2O_3,12MoO_3,20H_2O$ und a[1]) dunkelgrünes $3K_2O,Co_2O_3,10MoO_3.10H_2O$. Die Verbb. sind dichroitisch. Kurnakoff (*Chem. Ztg.* 14, (1890) 113). [Nähere Angaben a. a. O. nicht vorhanden.]

Auf S. 559 ist hinter Verb. O. einzuschieben:

O[1]. *Kaliumkobaltosomolybdat.* $3K_2O,CoO_2,9MoO_3,6^1/_2H_2O$. *Oder Kaliumkobaltipermolybdat.* $6K_2O,Co_2O_3,17(MoO_3,MoO_4),13H_2O$ (?). — Wird $CoSO_4$ zu Kalium- oder Ammoniummolybdat gefügt, so bleibt die Lsg. blaßrot; beim Kochen gibt sie einen schweren Nd., der beim Trocknen fast purpurn wird. — Man oxydiert (vgl. das Nickelsalz, S. 1425) $CoSO_4$ in Ggw. von Kaliumparamolybdat durch $K_2S_2O_8$. — Grün. — KOH fällt aus der wss. Lsg. schwarzes $Co(OH)_3$. R. D. Hall.

		Hall.
K_2O	15.80	15.60
CoO_2	5.10	
MoO_3	72.61	
H_2O	6.49	6.36
$3K_2O,CoO_2,9MoO_3,6^1/_2H_2O$	100.00	
Aktiver O	0.90	0.86
Verlust O + H_2O	7.36	7.22
$6KCl,CoCl_2$	32.32	32.22

Kobalt und Mangan. F. *Manganokobalticyanid.* — Zu S. 565, Z. 2 v. o. — Ein scheinbar normales Salz fällt bei Zusatz von etwas überschüssigem $K_4Co(CN)_6$ zu $MnSO_4$. — Unl. in k. Säuren, nicht völlig in h. Mineralsäuren. Alkalien zers., zunächst unter B. von $Mn(OH)_2$, dann von $Mn_2O_2(OH)_2$. E. H. Miller u. J. A. Mathews (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 67).

Kobalt und Arsen. A. *Arsenkobalt.* a) *Allgemeines.* — Zu S. 565, Z. 13 v. o. — Nach dem für Legierungen mit 0 % bis 53.5 % As ausgearbeitetem Schmelzdiagramm können am Aufbau in der Erstarrung begriffener oder erstarrter Legierungen folgende Kristallarten beteiligt sein: Mischkristalle von Co mit max. 1 % As, eine α- und eine β-Modifikation von Co_5As_2, sowie Co_2As und Co_3As_2. In den an As reichsten Legierungen tritt außerdem noch ein Gefügebestandteil auf, der möglicherweise CoAs ist. Die Mischkristalle des Co mit As bilden mit der β-Modifikation von Co_5As_2 ein Eutektikum mit etwa 30 % As. Die eutektische Linie verläuft bei etwa 916°. Die Umwandlungen der β- in die α-Modifikation von Co_5As_2, bzw. Co_2As, bzw. Co_3As_2 gehen vor sich bei max. 828°, bzw. 352°, bzw. 915°. Die Abscheidung, bzw. B. von β-Co_3As_2, β-Co_2As und β-Co_5As_2 beginnt bei max. 1014°, bzw. 959°, bzw. 926°. Der Ast der Kristallart V konnte bis zu max. 1179° verfolgt werden. Zwischen den genannten Modifikationen von Co_5As_2, Co_2As und Co_3As_2 konnten im Schliffbilde Unterschiede nicht wahrgenommen werden. Die Umwandlung der β-Modifikation von Co_2As in die α-Modifikation ist von einer starken Dilatation begleitet. — Eine Verb. von der Zus. Co_5As_4 kann sich aus fl. Co-As-Legierungen nicht abscheiden. —

Vom Magneten werden nur die Legierungen mit einem Gehalt von 0% bis etwa 38% As angezogen; die Verb. Co_2As selbst ist unmagnetisch. K. FRIEDRICH (*Metall.* 5, 150; *C.-B.* **1908**, I, 1925). — Bei der Einw. von $AsCl_3$ auf Co wird letzteres in $CoCl_2$ verwandelt unter gleichzeitiger B. eines Arsenids, welches um so reicher an As ist, je tiefer die Versuchstemperatur war, ohne daß es jedoch gelingt, die Grenze $CoAs_2$ zu überschreiten. Die untere Grenze wird durch die Verb. Co_3As_2 dargestellt. Die gleichen Resultate werden erhalten, wenn man das Co durch As-Co-Legierungen ersetzt. — Die B. der Verbb. ist von einer starken Kontraktion begleitet. F. DUCELLIEZ (*Compt. rend.* **147**, 424; *C.-B.* **1908**, II, 1093).

Auf S. 565 ist vor Verb. A, b) einzufügen:

a¹) Co_3As_2. — 1. Zwischen 800° und 1400° wird Co oder ein 39% As enthaltendes Arsenid durch $AsCl_3$ in diese Verb. verwandelt. — 2. Bei der Reduktion von Kobaltarsenit oder -arsenat durch H bei 900°. — 3. Beim Erhitzen von As und Co in H oder beim Ueberleiten von Dämpfen von As mittels H über pulverisiertes Co bei 800° bis 1400°. — Besitzt, wenn die Bildungstemp. unter 1000° lag, das Aussehen einer glänzenden Metallmasse. — D.° 7.82. — Verliert bei etwa 1400° As und geht zwischen 600° und 800° in CoAs (s. dieses) über. — O, S und Cl wirken lebhaft, konz. h. HCl sehr schwach, H_2SO_4 noch weniger ein. HNO_3 und Königswasser lösen leicht, schmelzende Alkalien und Alkalikarbonate greifen langsam an. F. DUCELLIEZ. [Analysen fehlen.]

a²) CoAs. — 1. Zwischen 600° und 800° geht Co_3As_2 in diese Verb. über. — 2. Beim Erhitzen von Co mit $AsCl_3$ auf 600° bis 800°. — 3. Beim Erhitzen von As und Co in H oder beim Ueberleiten von Dämpfen von As mittels H über pulverisiertes Co bei 600° bis 800°. — Hellgraues, kristallinisches, an der Luft etwas matt werdendes Pulver. — D.° 7.62. — Verliert beim Erhitzen in H von 800° ab vor dem Schmelzen As. — Verwandelt sich beim Erhitzen in $AsCl_3$ zwischen 400° und 600° in Co_2As_3. — Verhält sich gegen Reagentien wie Co_3As_2. F. DUCELLIEZ. [Analysen fehlen.]

a³) Co_2As_3. — 1. Beim Erhitzen von Co oder CoAs in $AsCl_3$ zwischen 400° und 600°. — 2. Beim Erhitzen von As und Co in H oder beim Ueberleiten von Dämpfen von As mittels H über pulverisiertes Co bei 400° bis 600°. — D.° 7.35. — Beginnt sich bei 600° zu zersetzen und verwandelt sich unterhalb 400° langsam in $CoAs_2$. — Verhält sich gegen Reagentien wie Co_3As_2. F. DUCELLIEZ. [Analysen fehlen.]

a⁴) $CoAs_2$. — Unterhalb 400° verwandelt sich Co_2As_3 langsam in diese Verb. — Graues, an der Luft sich oxydierendes Pulver. — D.° 6.97. — Zersetzt sich etwas oberhalb 400° und ist aus Co und $AsCl_3$ unterhalb 400° nicht direkt zu erhalten. — Verhält sich gegen Reagentien wie Co_3As_2. F. DUCELLIEZ. [Analysen fehlen.]

Kobalt und Antimon. A. *Antimonkobalt.* — Zu S. 569, Z. 11 v. u. — a) *Allgemeines.* — Co und Sb bilden eine Verb. CoSb, die bei 1237.5° schmilzt und bei 1082° und 74.3 Atom-% Co ein Eutektikum mit reinem Co bildet. Bei 888° reagiert die Schmelze mit 15 Atom-% Co mit der Verb. CoSb, indem sich die Verb. $CoSb_2$ bildet. Diese kristallisiert bei 612.5° und 3 Atom-% Co eutektisch mit reinem Antimon. KURNAKOFF u. PODKAPAJEFF (*J. russ. phys. Ges.* 38, (1906) 463). — Co und Sb sind im fl. Zustande in allen Verhältnissen miteinander mischbar. — Resultate der *thermischen Analyse:*

Eingewogen Gew.-% Sb	Eingewogen Atom-% Sb	Temp. des Beginns der Kristallisation in °	Haltepunkte I u. II		Haltepunkt III	
			Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
0	0	1440				
2	0.993	1433				
5	2.512	1421				
10	5.209	1391				
20	10.903	1315	I 1086	25		
30	17.340	1236	I 1093	70		
35	20.859	1183	I 1088	80		
40	24.638	1111	I 1092	90		
50	32.862	1157	I 1105	60		
60	42.339	1190	I 1096	20		
65	47.620	1191				
70	53.313	1186	II 893	15		
75	59.488		II 901	40	615	5
80	66.181	1089	II 892	55	613	50
90	81.500	944	II 904	15	617	110
95	92.935	833			619	185
98.5	96.984	?			617	210
100	100	630.6				
		Mittel:	1093 bzw. 897.5		616	

Im festen Zustande wird der F. des Co durch Sb stark erniedrigt und sinkt (Zustandsdiagramm s. Original) bis zur Temp. des eutektischen Haltepunkts bei 1093° und 39% Sb. Auf der Kurve a-b scheidet sich eine Reihe an Co reicher Mischkristalle aus. — In den an Sb reicheren Legierungen steigt die Temp. der primären Ausscheidung bis 1191° und 67% Sb (ber. für CoSb: 67.14%). Auf weiteren Zusatz von Sb sinkt die Temp. der primären Ausscheidung wieder, und zwar zunächst bis 897.5° und 91% Sb und dann bis 616° und 98.5% Sb. — Bei 897.5° reagiert CoSb mit der Schmelze mit 91% Sb unter B. von $CoSb_2$, dessen Zus. indessen nicht ganz sichergestellt ist. — Die Legierungen mit 0% bis 12.5% Sb zeigen deutlich große homogene Polygone, deren Ecken meistenteils abgerundet sind, während die Legierungen mit 12.5% bis 30% Sb aus dem primär ausgeschiedenen gesättigten Mischkristall mit 12.5% Sb bestehen, der von dem Eutektikum b umgeben ist. Die Legierungen mit 36% bis 67% Sb haben das gleiche Eutektikum und primär ausgeschieden große, weiße, abgerundete Polyeder von CoSb. Auf den Schliffen der Legierungen mit 67% bis 73% Sb sieht man Kristalle von CoSb umgeben mit einer Rinde von $CoSb_2$, während die Legierungen mit 73% bis 90% Sb noch außerdem Reste von Eutektikum aufweisen. Schliffe mit 90% bis 98.5% Sb zeigen primär ausgeschiedene Kristalle von $CoSb_2$, welche häufig Einschlüsse enthalten, manchmal auch nur als Dentriten ausgebildet sind, und dunkel erscheinendes Eutektikum von sehr feiner Struktur. — Bei Zimmertemperatur sind Legierungen bis 67% Sb *magnetisierbar*.

Gehalt an Gew.-% Sb	Temp. des Verlustes der Magnetisierbarkeit in °	Temp. der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit in °	Mittel
0	1143	1125	1134
2.5	1069	1061	1065
5	1053	1026	1040
10	982	958	970
20	941	909	925
30	932	909	921
35	939	913	926
40	947	921	934
50	935	911	923
60	944	905	925

K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* 59, 305; *C.-B.* 1908, II, 1159). — Bei der Einw. von $SbCl_3$-Dämpfen auf pulverisiertes Co zwischen 600° und 1200° bildet sich SbCo; oberhalb 1200° entstehen magnetische Legierungen, die weniger Sb enthalten, als der

Formel CoSb entspricht und bei der Einw. von HCl oder H_2SO_4 das nicht magnetische CoSb zurücklassen. — Direkt aus Co und Sb dargestellte Legierungen mit weniger als 67.04 % Sb sind magnetisch; sie liefern bei der Einw. von HCl oder H_2SO_4, ebenso bei der Behandlung mit $SbCl_3$-Dämpfen CoSb. — Legierungen, deren Gehalt an Sb zwischen 67.04 % und 80.27 % liegt, zers. sich in H oder bei der Einw. von $SbCl_3$-Dämpfen bei 1200° schnell in CoSb, bzw. CoSb und $CoCl_2$. — Die Legierungen mit mehr als 80.27 % Sb gleichen in ihren Eigenschaften den vorhergehenden, beginnen sich aber in H schon bei 700° zu zers. Sie hinterlassen bei der Behandlung mit HNO_3 die Verb. $CoSb_2$. F. Ducelliez (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1048; *C.-B.* **1909**, I a, 135).

b) *Bestimmte Verbindungen.* α) CoSb. — 1. Bei der Einw. von Dämpfen von $SbCl_3$ auf pulverisiertes Co zwischen 600° und 1200°, am besten bei 800°. — 2. Bei der Einw. von HCl oder H_2SO_4 auf die magnetischen Co-Sb-Legierungen oder auf die direkt aus Co und Sb dargestellten Legierungen mit weniger als 67.04 % Sb. — 3. Beim Erhitzen der 67.04 % bis 80.27 % Sb enthaltenden Legierungen in H oder $SbCl_3$-Dämpfen bei 1200°. — Nicht magnetisches, kristallinisches Pulver. Durch Erhitzen von Co in H und $SbCl_3$ bei 1200° entstehen sehr brüchige Massen. — D.° 8.12. F. ungefähr 1200°. — Oxydiert sich an der Luft in geringem Maße. — Zerfällt bei weiterer Einw. von $SbCl_3$-Dämpfen zwischen 600° und 700° langsam, oberhalb dieser Temp. schneller in $CoCl_2$ und Sb. — Verliert in H bei 1450° Sb und wird magnetisch. — Wird von Cl, O und S lebhaft angegriffen. Verd. und konz. HNO_3 löst das Co heraus und läßt Sb_2O_5 zurück. Königswasser löst vollständig. Schm. Alkalien und Alkalikarbonate wirken nur langsam ein. (Gef. 67.04 % Sb.) F. Ducelliez.

β) $CoSb_2$. — Die mehr als 80.27 % Sb enthaltenden Co-Sb-Legierungen hinterlassen bei der Behandlung mit HNO_3 und Waschen des Rückstandes mit HCl und KOH diese Verb. — Graues kristallinisches Pulver. — D. 7.76. — Schm. in H bei 700° unter Zers. — Beständig gegen HCl und H_2SO_4. — Verhält sich gegen Reagentien wie SbCo. (Gef. 80.27 % Sb.) F. Ducelliez.

Kobalt und Wismut. — Auf S. 571 ist hinter Z. 13 v. o. einzuschieben:

A°. *Kobaltwismut.* — Da der F. des Co durch Bi um 100°, der F. des Bi durch Co um 11° erniedrigt wird, müssen Co und Bi sich im fl. Zustande gegenseitig lösen. — Resultate der *thermischen Untersuchung:*

Gew.-% Bi Korrigiert	Primäre Ausscheidung		Haltepunkt I		Haltepunkt II	
	Temp.	Zeitdauer	Temp.	Zeitdauer	Temp.	Zeitdauer
0	1440	60				
1.07	1425	45	1347	<10	?	?
3.84	1410	30	1344	35	?	?
7.26			1345	70	255	20
16.67			1344	60	251	40
28.45			1349	50	261	70
39 16			1343	45	260	95
49.72			1343	40	262	120
58.91			1348	30	255	145
68.47			1343	20	261	170
79.06			1345	15	260	200
87.88			?	?	258	220
96.81					257	250
98.52	265	130			257	130
100	269	270				

Die beiden Elemente haben im fl. Zustande eine Mischungslücke zwischen 6% und 93% Kobalt. K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* 59, 315; *C.-B.* 1908, II, 1159).

D. *Wismutkobalticyanid.* $BiCo(CN)_5,5H_2O$. — Zu S. 571, Z. 2 von Verb. D. — So schon von E. H. Miller u. J. A. Mathews (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 65) erhalten, aber nicht analysiert.

Zu S. 571, Z. 7 von Verb. D. — Ll. in HCl, unl. in den anderen Säuren und in NH_3. KOH gibt in der Kälte $Bi(OH)_3$, beim Kochen Bi_2O_3. Miller u. Mathews.

Kobalt und Zink. A. *Kobaltzink.* — Zu S. 571, Z. 16 v. u. — Co und Zn bilden zwischen 0.5% bis 18.5% Co eine Reihe von Mischkristallen. — Resultate der *thermischen Untersuchung:*

Gew.-% Co Korrigiert	Temp. des Knickes in °	Haltepunkt	
		Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
0	419		
1.0	?	413	240
2.34	526	414	220
4.52	636	414	180
6.71	708	412	140
8.67	757	411	125
11.97	814	414	45
13.58	833	413	?
15.17	854	Wendepunkt:	709
16.60	862	„	803
18.64	873	„	?

Wahrscheinlich existiert eine unmagnetische Verb. $CoZn_4$. Die Konz. des gesättigten Mischkristalls beträgt 13.4%. K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* 59, 319; *C.-B.* 1908, II, 1159).

G. *Zinkkobalticyanide.* a) $Zn_3[Co(CN)_6]_2,12H_2O$. — Zu S. 572, Z. 2 von Verb. G. — Der aus wss. $ZnSO_4$ durch etwas überschüssiges $K_4Co(CN)_6$ gefällte Nd. [Zus. nicht ermittelt] ist rein weiß, setzt sich schnell ab und filtriert gut, nach dem Kochen mit HCl nicht. Unl. in h. W., k. oder h. Säuren (außer spurenweise in h. H_2SO_4). Ll. in Alkalien. E. H. Miller u. J. A. Mathews (*a. a. O.*, 67).

Kobalt und Cadmium. Auf S. 573 ist vor Z. 20 v. u. einzufügen:

A⁰ *Kobaltcadmium.* — Durch Zusatz von Co wird der F. des Cd um 6° erniedrigt. Die vom Eutektikum umgebenen gut ausgebildeten Kristalle sind wahrscheinlich eine Verb. von Co und Cd oder ein mit Cd gesättigter Mischkristall, denn bei Zimmertemperatur sind die Legierungen (bis 10% Co) nicht magnetisierbar. K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* 59, 319; *C.-B.* 1908, II, 1159).

B. *Cadmiumkobalticyanid.* $Cd_3[Co(CN)_6],7\frac{1}{2}H_2O$. — Zu S. 574, Schluß von Z. 11 v. o. — Aehnlich (mit etwas überschüssigem $K_4Co(CN)_6$) von E. H. Miller u. J. A. Mathews (*a. a. O.*, 65) erhalten, aber nicht analysiert.

Zu S. 574, Z. 15 v. o. — Fällt aus der Lsg. in h. HCl beim Erkalten wieder aus (unverändert?). KOH zers. unter B. von $Cd(OH)_2$. Miller u. Mathews.

Kobalt und Zinn. A. *Kobaltzinn.* — Zu S. 575, Z. 2 v. o. — Die Bestimmung der EMK.:

Kette: a) Sn | $^1/_1$-n. H_2SO_4 | $SnCo_x$. — b) Sn | $^1/_1$-n. KOH | $SnCo_x$

Atom-% Co:	20	35	40	45	49.6	51	52
a) π_x in Millivolt:	8	7	4	29	114		200
b) π_x in Millivolt:	6	10	17	31	46	300	435

Atom-% Co:	53.1	56	60	65	75	80	100
a) π_x in Millivolt:	214	365	294		191	179	142
b) π_x in Millivolt:	405		345	305		280	360

zeigt, daß bei 50 Atom-% Co ein Potentialsprung auftritt, der auf das Zustandekommen der Verb. CoSn hinweist. N. Puschin (*J. russ. phys. Ges.* **39**, 869; *C.-B.* **1908**, I, 109). — Die Verb. Co_3Sn_2 bildet sich nicht. — Co und Sn mischen sich im fl. und festen Zustande in allen Verhältnissen miteinander. — Resultate der *thermischen Analyse:*

Eingewogen Atom-% Sn	Durch Analyse gef. bzw. durch Korr. erhalt. Gew.-% Sn	Temperatur des Beginns der Kristallisation in °	Haltepunkt I u. II		Haltepunkt III		Haltepunkt IV	
			Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.	Temp. in °	Zeitdauer in Sek.
0	0	1440						
1.27	2.07	1434						
2.56	4.57	1397	1096	10				
5.26	9.41	1374	1096	20				
8.11	14.46	1333	1095	35				
11.11	19.57	1292	1098	50				
17.65	30.26	1160	I 1098	80				
19.40	32.07	1102	1093	90				
21.21	34.57	1099	1091	100				
23.08	37.07	1104	1095	70				
25.00	39.57	1111	1096	55				
29.03	42.07	1130	1095	30				
33.33	49.18	1151						
35.59	52.07	1146			523	10		
42.86	59.57	1137	944	35	532	20		
48.15	64.57	1133	940	60	535	30		
53.85	69.85	1101	945	50	536	25	231	40
56.86	72.07	1097	II 950	35	536	20	228	55
60.00	74.57	1079	946	40	536	20	225	65
66.66	79.57	1036	932	25	525	20	230	120
73.91	84.57	974	945	20	536	15	229	160
81.82	89.29	906			515	10	231	210
90.48	94.57	760			506	5	228	260
95.12	97.09	567			505	5	229	300
100	100	232						
		Mittel:	1095 bzw. 943		526		229	

Bei Zusatz von Sn fällt zunächst der F. des Co bis zur Temp. des eutektischen Haltepunkts (Zustandsdiagramm s. Original), der bei 1095° liegt und ein Maximum der Zeitdauer bei 35% Sn hat. Wahrscheinlich kristallisiert aus allen diesen Schmelzen nicht reines, sondern Sn enthaltendes Co. — Auf weiteren Zusatz von Sn steigt die Temp. der primären Ausscheidung wieder an und erreicht bei 1150° und 50% Sn ein Maximum. Dieser Zus. entspricht Co_2Sn (ber. 50.21% Sn). Mit weiter wachsendem Gehalte an Sn fällt die Kurve der primären Ausscheidung wieder bis 948° und etwa 86% Sn und von da sehr schnell bis 229° und 99% Sn. Fügt man noch mehr Sn hinzu, so steigt die Kurve bis zum F. des Sn (232°). — Bei 948° treten auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 50% bis 85% Sn deutlich ausgeprägte Haltepunkte auf, da die primär ausgeschiedene Verb. Co_2Sn mit der Schmelze d (85% Sn) unter B. von CoSn reagiert (gef. im Mittel 65.6% Sn: ber. 66.7), das bei durchschnittlich 521° eine polymorphe Umwandlung erleidet. — Haltepunkte bei 229° geben die Temp. des aus CoSn mit Sn gebildeten Eutektikums an.

Die Legierungen von 20% bis 45% Sn enthalten das gleiche Eutektikum, das in den Legierungen mit weniger als 35% Sn dunkle, an Co reiche Kristalle, in Legierungen mit mehr als 35% Sn dagegen die hellen Kristalle von Co_2Sn umgibt. — Die Legierung mit 50% Sn zeigt auffallend viele Risse und Sprünge und besteht aus abgerundeten Polyedern von Co_2Sn mit einem ganz geringen Rest von Eutektikum. — In den Legierungen mit 50% bis 85% Sn tritt die etwas dunkler gefärbte Verb. CoSn auf, immer begleitet von Resten

von Co_2Sn. — Die Legierungen mit mehr als 85 % Sn zeigen die primär ausgeschiedenen großen, röhrenförmigen Kristallnadeln von CoSn, umgeben von einer grau erscheinenden Masse, die als Eutektikum (viel Sn und wenig CoSn) anzusprechen ist.

Nur die Legierungen mit mehr als 50 % Co sind bei gewöhnlicher Temp. *magnetisierbar*, und zwar steigt die Stärke des Magnetismus mit wachsendem Gehalt an Co stark an. Die Legierung mit 52.5 % Sn wirkt nicht mehr auf die Magnetnadel, also ist Co_2Sn nicht magnetisierbar. — Durchschnittliche Umwandlungstemperatur von 2.5 % bis 50 % Sn 985°. Im einzelnen ist das Mittel aus dem Verlust der Magnetisierbarkeit beim Erhitzen und der Wiederkehr der Magnetisierbarkeit beim Abkühlen

% Sn	0	2.5	5	10	20	30	32.5	35	37.5	40	45	50
Umwandlungstemp.	1134	1005	995	1016	974	1002	998	993	980	997	974	1010

Der Ausschlag des Magnetometers betrug im Mittel:

% Sn	0	2.5	5	10	20	30	32.5	35	37.5	40	45	50
Ausschlag	5.36	7.63	8.03	6.60	6.78	4.88	5.10	4.30	3.62	3.69	2.75	1.71

K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* 59, 294; *C.-B.* 1908, II, 1159).

Die Resultate der Messungen der *Schmelztemperaturen*:

Atom-% Co	Beginn der Kristallisation	Umwandlungspunkt	Modifikation	Eutektischer Haltepunkt
Sn	231.5			
2.50 Co	430			229
6.00	681		513	229
9.51	798		513	229
15.00	865		515	229
21.52	922		515	229
22.50	927	(B) 927	515	229
23.61	940	927	515	229
26.20	980	927	515	229
30.60	1028	927	515	229
36.81	1070	927	515	229
40.32	1097	927	515	227
44.20	1115	927	515	225
47.50	1132	927	515	221
49.75	1138	(CoSn) 927	515	
51.90	1147	927	515	
57.35	1160	926	515	
60.00	1163	924	512	
62.23	1167	923	510	
66.70	1171	(Co_2Sn)		
68.00	1166			1109
70.21	1164			1110
75.00	1140			1112
78.05	1122			1112
79.50	1112	(D)		1112
82.00	1165			1112
84.60	1223			1112
88.00	1280			1112
95.00	1415			1110
Co	1502			

und das Zustandsdiagramm (s. Original) beweisen die B. zweier Atomverbb. CoSn und Co_2Sn, deren Härte (5.5) diejenige des reinen Co bedeutend über-

trifft. CoSn ist unmagnetisch, wie alle Legierungen mit weniger als 50 % Co, zersetzt sich bei 927° unterhalb seines F. und tritt in zwei polymorphen Formen auf, die bei 515° ineinander übergehen. Co_2Sn schmilzt bei 1171°. S. F. Žemcžužny u. S. W. Belynsky (*Z. anorg. Chem.* 59, 364; *C.-B.* 1908, II, 1498).

Kobalt und Thallium. Auf S. 575 ist vor Z. 7 v. u. einzufügen:

A°. *Kobaltthallium.* — Co und Tl lösen sich in fl. und festem Zustande gegenseitig nur in ganz geringen Mengen. Verbb. treten nicht auf. Auch bei Tempp. weit über dem F. des Tl ist Co nur zu 2.5 % bis 3 % l., und vom Tl kann nicht mehr als 2.87 % in geschm. Co gelöst werden, da sonst der Ueberschuß an Tl abdestilliert. Kristallisiertes Co vermag Tl jedenfalls nur in ganz geringen Mengen aufzunehmen. Der F. des Tl wird durch 2.5 % Co um 4°, von 2.87 % Co um 6°, der Umwandlungspunkt um 7° bzw. 8° erniedrigt. K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* 59, 315; *C.-B.* 1908, II, 1159).

Kobalt und Blei. Auf S. 576 ist vor Z. 28 v. u. einzufügen:

A°. *Kobaltblei.* — Es gelingt nicht, durch Erhitzen eines stark zusammengepreßten Gemisches von pulverisiertem Co und fein zerkleinertem Pb in H auf etwa 1400° eine bestimmte Legierung zu erhalten. Die beiden Metalle scheinen sich nicht miteinander verbinden zu können. F. Ducelliez (*Bull. soc. chim.* [4] 3, 621; *C.-B.* 1908, II, 150). — Fl. Co und Pb lösen sich gegenseitig nur in ganz beschränktem Maße. Der F. des Co wird durch Pb um 2°, und der F. des Pb durch Co um 1° erniedrigt. — Resultate der *thermischen Untersuchung:*

Eingewogen Gew.-% Pb	Temp. der ersten Ausscheidung	Zeitdauer der ersten Abscheidung	Temp. der zweiten Ausscheidung	Zeitdauer der zweiten Ausscheidung
0	1440	65		
2	1438	60	?	?
10	1439	55	326	25
50	1438	35	326	120
90	?	?	325	200
99.5	?	?	326	230
100	327	230		
Mittlere Temp. der Haltepunkte	1438		326	

Co und Pb haben im fl. Zustande eine Mischungslücke zwischen 3 % und 99 % Co; sie bilden im festen Zustande weder Mischkristalle noch Verbb. K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* 59, 312; *C.-B.* 1908, II, 11, 1159).

E, b). *Bleikobalticyanid.* $Pb_3[Co(CN)_6]_2,4H_2O$. — Zu S. 577, Z. 7 v. o. — Weder $Pb(C_2H_3O_2)_2$ noch $Pb(NO_3)_2$ werden durch Kaliumkobalticyanid in neutralen oder sauren Lsgg. gefällt. E. H. Miller u. J. A. Mathews (*J. Am. Chem. Soc.* 22, (1900) 64).

Kobalt und Nickel. G. *Nickelkobaltcyanide.* b) $Ni_3[Co(CN)_6]_2,12H_2O$. — Zu S. 585, Z. 3 von Verb. G, b). — An Stelle von $K_2SO_4,NiSO_4$ kann auch ein anderes Nickelsalz genommen werden. E. H. Miller u. J. A. Mathews (*a. a. O.*, 67). [Der Nd. wurde nicht analysiert.]

Zu S. 585, Schluß von Verb. G, b). — KOH gibt sofort hellgrünes $Ni(OH)_2$. Miller u. Mathews.

Auf S. 586 ist hinter N einzuschalten:

N¹. *Eisen, Nickel und Kobalt.* — Ueber die Beziehungen der Metalle Co, Ni, Fe zu einander und zum periodischen System: K. Lewkonja (*Z. anorg. Chem.* 59, 339; *C.-B.* 1908, II, 1160).

A. Gutbier.

KUPFER.

A. Geschichte. — Zu S. 588, Z. 24 v. u. — Die Kupferindustrie Japans ist sehr alt und reicht anscheinend weiter zurück, als authentische Aufzeichnungen über die Geschichte des Landes vorliegen. W. PAUL (*Metall.* **5**, (1908) 495). Die Chinesen kannten grüne und blaue Farben aus Kupfer. KLAPROTH (*Nord. Bl. Chem.* **1**, (1817)), bei RAMMSTEDT (*Ap. Ztg.* **24**, (1909) 209).

Zu S. 588, Z. 23 v. u. — Ueber MARCO POLO's (1298) Bericht über Gewinnung und Verarbeitung von Cu in Asien vgl. E. O. VON LIPPMANN (*Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 1780).

Zu S 588, Z. 11 v. u. — Ueber Verhüttung von Cu bei den Alten und den Gebrauch von Bronze und Messing vgl. B. NEUMANN (*Giesserei-Ztg.* **1908**, 577, 609).

Zu S. 589, Z. 7 v. u. des Abschnitts B. — Indessen wurden Kupferminen in den Vereinigten Staaten schon vor 1650 eröffnet. WHERRY (*J. Franklin Inst.* **166**, (1908) 309).

Zu S. 589, Schluß von Abschnitt B. — Siehe außerdem: A. FLECK (*Beiträge zur Geschichte des Cu, insbesondere seiner Gewinn. u. Verarbeit., Jena*); A. STANGE (*Zeitalter d. Chem., Leipzig*; *Techn. Rundsch. des Berl. Tagebl.* **15**, (1909) 269, 303).

B. Vorkommen. I. *Lagerstätten.* — Zu S. 589, in den letzten Absatz alphabetisch einzuschalten. — In Afrika: Deutsch-Afrika (*Reichsarbeitsbl.*; *Berg- u. hüttenm. Rundsch.* **5**, (1908) 37); Deutsch-Südwestafrika, MACCO (*Z. prakt. Geol.* **11**, (1903) 28), H. KNIGHT (*Eng. Min. J.* **83**, (1907) 1142); Westafrika, Provinz Angola, VOIT (*Geol. C-B.* **1902**, 353; *C.-B.* **1903**, I, 191). — In Alaska: CH. W. WRIGHT u. PAIGE; MOFFIT; MOFFIT u. MADREU (*U. St. Geol. Survey Bull.* **345**, (1908)); H. A. KELLER (*Eng. Min. J.* **85**, (1908) 1273). — In Buchara: DILL (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **63**, (1904) 5). — In Chile: MÖRICKE (*Habilit.-Schrift*; *Ber. naturf. Ges. Freiburg* **10**, (1897) 152; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, I, 87); HAWXHURST (*Eng. Min. J.* **85**, (1908) 490). — In China: TH. T. READ (*Eng. Min. J.* **85**, (1908) 1297). — Am Frankenwald: A. SCHMIDT (*Z. B. H. Sal.* **56**, (1908) 532). — In Japan: W. PAUL. — In Italien: Atakamit und Linarit in Argentiera della Nurra (Sardinien), PELLOUX (*Atti dei Linc.* [5] **13**, (1904), II. 34); besonders Kupferkies in Riparbella (Toskana), DELKESKAMP (*Z. prakt. Geol.* **15**, (1907) 593, mit ausführlicher Literatur). — In Kalifornien: LIEBENAM (*Z. B. H. Sal.* **55**, (1907) 522). — In Kanada: Vancouver-Insel, BREWER (*Canad. Min. Inst. Advance Sheets*; *Mines Min.* **27**, (1906) 238). — In Kolumbien (britisch): WEED (*Eng. Min. J.* **85**, (1908) 199). — Am Kongo: LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 247); bei Katanga, FARRELL (*Eng. Min. J.* **85**, (1908) 747). — In Mexiko: BORDEAUX (*Rev. Min.* **20**, (1907) 101); GIESEN (*Berg- u. hüttenm. Rundsch.* **4**, (1908) 308); BIGOT (*Bull. soc. ingén. civ. de France*, Mai 1908). — In Neu-Mexiko bei Magdalena: ARGALL (*Eng. Min. J.* **86**, (1908) 369). — In Persien, Provinz Karadag: STAHL (*Chem. Ztg.* **28**, (1904) 58, 85). — In Peru: BRAVO (*Bol. de Minas* 10. April 1908); SAMPLE (*Eng. Min. J.* **85**, (1908) 206). — Auf den Philippinen, vorherrschend Sulfiderze: *Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 1107; GOODMAN (*Eng. Min. J.* **86**, (1908) 706). — In Schweden: FLINK (*Ark. Kem. Min.* **3**, (1908) Nr. 11, 1). — In der Schweiz: W. HOTZ (*Z. prakt. Geol.* **17**, (1909) 29). — In Serbien: WEED (*Eng. Min. J.* **84**, (1907) 115). — In Turkestan: DILL. — In den Vereinigten Staaten von Amerika: WHERRY (*J. Franklin Inst.* **166**, (1908) 309).

Zu S. 590, Z. 4 v. o. — WEED (*The Copper Mines of the World, New-York* 1907).

II. *Mineralien.* — Zu S. 590, Z. 10 von Absatz II, a). — Hier einfügen: oder von Ferrosalz-Lsgg. auf die Oxydationsprodukte des Kupferkieses. BRAUNS (*C.-B. Miner.* **1908**, 705).

Zu S. 590, Ende des 1. Absatzes des Abschnitts II, a). — B. von Lagerstätten durch Absorptionswirkung des Thons bei KOHLER (*Z. prakt. Geol.* **11**, (1903) 49).

Zu S. 591, Ende des ersten Absatzes. — In den Trappbasalten der Faröerinseln. CORNU (*Z. prakt. Geol.* **15**, (1907) 321). — In niederrheinischen Basalten. BRAUNS (*C-B. Miner.* **1908**, 705). — Im Allophan, schon von LESPINEUX beobachtet. CESÀRO (*Bull. Acad. Belg.* **1904**, 115). — In Sprüngen von Willemit und Calcit bei Franklin Furnace. J. E. WOLFF (*Proc. Am. Acad.* **33**, (1898) 429; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 604).

Auf S. 591 bis 594 ist in das alphabetische Mineralien-Verzeichnis an geeigneter Stelle einzuschalten. — *Antimonluzonit*: $Cu_3(As,Sb)S_4$. Grube Caudalosa Costrovirroyna (Peru). — *Antlerit*: $3CuO,SO_3,2H_2O$. Arizona. — *Atelin*: $2CuO,CuCl_2,3H_2O$. Vesuv. — *Berggrün*: S. Chrysokoll. — *Cuprogoslarit*: Kupferhaltiges $ZnSO_4$. Galena-Grube (Kansas). — *Domeykit*: S. Arsenkupfer (nicht Urankupfer, wie auf S. 592 steht). — *Frigidit*: Cu, Ni, Fe, Sb und S. Apuanisches Gebirge. — *Histrixit*: $5CuFeS_2,7Bi_2S_3,2Sb_2S_3$. Tasmanien. — *Holzkupfererz*: Faseriger Olivenit. — *Kupferpecherz*: Ferrocuprisilikat oder Gemenge von $CuSiO_3$ und $Fe(OH)_3$. — *Kupferuranglimmer*: S. Chalkolith. — *Lampadit*: Unreines Cuprimanganit. — *Lindackerit*: $FeO,5NiO,11CuO,3As_2O_5,2SO_3,13H_2O$. — *Melanochalcit*: $Cu(OH)_2,Cu_2(Si,C)O_4$. Bisbee (Arizona). — *Mysorin*: $2CuO,CO_2$. — *Paramelakonit*: Tetragonales CuO. — *Rivotit*: Enthält Cu, Sb und CO_2. Sierra del Cadi (Spanien). — *Stibiodomeykit*: Domeykit, in dem As teilweise durch Sb vertreten ist. — *Stylotyp*: $(Cu,Ag,Zn/_2,Fe/_2)(Sb,As)_3$. Peru. — *Uranochalcit*: Siehe Cu und U (S. 1209). — *Valeriit*: $2MgO,(Al_2,Fe_2)O_3,Fe_2S_3,2CuS,4H_2O$. — *Venerit*: Magnesiumaluminiumferricuprisilikat. Springfield (Pennsylvanien). — *Voglit*: Enthält Ca, U, Cu, CO_2. Joachimsthal.

Zu S 595, Z. 5 v. o. — In den alten Schlacken der Bleihütte von Poullaouen (Finistère) fanden sich Höhlungen mit Kristallen von Cuprit, Malachit, Azurit, Linarit, Aurichalcit an den Wänden. MICHEL (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 274).

III. *Nicht ausnutzbare Vorkommen.* — Zu S. 595, Z. 4 von Abschnitt III, a). — Meteoreisen mit 0.02 % Cu. COHEN (*Ann. k. k. naturhist. Hofmus.* **13**, 473; *C.-B.* **1899**, II, 593). Heidelberger Meteorit mit 0.29 % Cu. WAWNIKIEWICZ (*Ann.* **123**, (1862) 255). — 0.01 % Cu in einem Meteorstein von Allegan, Michigan; 0.037 % in Meteoreisen von Mart (Texas). MERRILL u. STOKES (*Proc. Washington Acad. Sci.* **2**, (1900) 41); nach der Analyse von WHITFIELD 0.07 % Cu in einem Meteoriten von Augusta Co. (Virginia). H. D. CAMPBELL u. J. L. HOWE (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **15**, (1903) 469).

Zu S. 595, Z. 4 von Abschnitt III, b). — Kupferzinkallophan von Rosas (Sardinien) enthält 1.18 % CuO. D'ACHIARDI (*Prozessi verbali Soc. Tosc. Szienze nat.* **98**; *N. Jahrb. Miner.* **1900**, I, 16).

Zu S. 595, Z. 6 von Abschnitt III, c). — In Spuren im W. der Stanislawaquelle im Matkower Walde bei Karlsdorf in Galizien. Von DEMIN-WASOWICZ u. HORROWITZ (*Pharm. Post* **32**, 307; *C.-B.* **1899**, II, 492).

Zu S. 596, Z. 13 v. o. — Strychnossamen sind verhältnismäßig kupferreich. RUTHERFORD HILL (*Pharm. J.* **1900**, 417).

Zu S. 596, Z. 3 von Abschnitt e). — In Hämocyanin-Lsgg. aus dem Blute niederer Vertebraten. ALSBERG (*Arch. exp. Path.* **1908**, Suppl.: *Schmiedeberg-Festschr.*, 39; *C.-B.* **1908**, II, 1955).

Zu S. 596, Z. 13 von Abschnitt e). — Ueber Gewinnung und Eigenschaften des Federfarbstoffs Turacin, der in W. löslich ist und dessen Lsg. ein Spektrum mit zwei schwarzen Absorptionsstreifen gibt, vgl. a. BOGDANOFF (*Compt. rend.* **45**, (1857) 688; **46**, (1858) 780; **54**, (1862) 660). Die Arbeit von CHURCH erschien zuerst nach *Ausland* **1868**, 524 im *Intell. Observer.*

Zu S. 596, Z. 20 von Abschnitt e). — Cu scheint normaler Bestandteil der Austern zu sein, die, auf Trockensubstanz bezogen, 0.006 % bis 0.170 % Cu enthalten; ausnahmsweise wurden 0.211 % und 0.302 % Cu gefunden. J. T. WILLARD (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 902).

Zu S 597, Z. 5 v. o. — In Gemüsekonserven. G. GRAFF (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* **16**, (1908) 495). — Die Fll., in die Cu-haltige Gemüsekonserven eingelegt sind, auch der Essig von Gurken, die viel Cu enthalten, sind kupferfrei. BREBECK (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* **13**, (1907) 548; *Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 889).

Zu S. 597, Z. 8 v. o. — Im Kümmel. E. GLASER (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* **16**, (1908) 469).

Zu S. 597, Z. 6 von Abschnitt g). — Cu konnte im Bergamottöl nicht gefunden werden. DOWZARD (*Am. J. Pharm.* **80**, 204; *C.-B.* **1908**, II, 546). — Findet sich im tot gemahlenen Baumwollzelluloseschleim, C. G. SCHWALBE (*J. Chem. Ind. Koll.* **2**, (1908) 229); häufig im Filtrierpapier, aus dem es in die Sirupe, die mit Brei aus solchem Papier geklärt werden, gelangt. ELBORNE u. C. M. WARREN (*Pharm. J.* [4] **26**, (1908) 692).

D. Gewinnung im Großen. I. *Rohkupfer-Gewinnung.* — Zu S. 600, Ende des ersten Absatzes. — Ueber den deutschen Prozeß, verbunden mit Saigerung und Elektrolyse, in Brixlegg vgl. Petrén (*Tekn. Tidsskr.* **37**, *Abt. Chem. u. Bergw.* Nr. 1, 12; Nr. 2, 23; *Chem. Ztg.* **31**, (1907) *Rep.*, 203).

Zu S. 600, Ende des zweiten Absatzes. — Ueber die Rolle des Al_2O_3 in Schachtofen-Kupferschlacken vgl. Shelby (*Eng. Min. J.* **86**, (1908) 270).

Zu S. 602, Z. 3 v. o. — Ueber den heutigen Flammofenbetrieb vgl. Offershaus (*Eng. Min. J.* **85**, (1908) 1189, 1234).

Zu S. 602, Z. 9 v. o. — Bei dem direkten Verf., das im Mansfeld'schen mit oxydischen Extraktionsrückständen und ungeröstetem Spurstein ausgeführt wird, wirkt hauptsächlich 1 Mol. Cu_2S auf 2 Mol. CuO unter Verbrauch von 23.49 Kal. Nach völliger Ausscheidung des Cu arbeitet man auf dessen Rohgare hin, läßt die Dicht- und Zähpolperiode folgen und gießt bei Ggw. von Ag zu Anodenplatten. Verlust 1.303 % Cu und 2.5091 % Ag bei dem eigentlichen Reaktionsschmelzen. W. Stahl (*Metall.* **5**, (1908) 353).

Zu S. 603, Z. 13 v. o. — Siehe ferner über Ausführung des Konverter-Verf. Knudsen (*Tekn. Ugeblad* **1908**, Nr. 16; *Chem. Ztg.* **32**, *Rep.*, 279).

Zu S. 603, Z. 20 v. u. — Mit dem elektrischen Widerstandsofen, in dessen Metallbad der Strom außen durch Kohlenkontakte eingeführt wird, sind schräg stehende sich drehende Röstzylinder verbunden, in die vom elektrischen Ofen her Luft eingeblasen wird. Grönwall, Lindblad u. Stålhane (*Haanels' Report of the Experiments made at Sault Ste. Marie, Ottawa* **1907**, S. 136).

Zu S. 603, Z. 4 v. u. — Sulfidische Erze erhalten einen Zuschlag von oxydierenden und verschlackbaren Stoffen, wie MnO_2 und $NaNO_3$. Chavarria-Contardo (*Franz. P.* 334 103 (1903)).

Zu S. 604, Z. 9 v. o. — Beim Bessemern wird die Trägheit der Rk. gegen Ende durch Erhitzen mit Induktionsströmen überwunden. Fauchon-Villeplée (*Franz. P.* 338 986 (1903)).

Zu S. 604, Anfang von Abschnitt c). — Aus kupferhaltigen Pyriten destilliert man 22 % S ab, schmilzt den Rückstand mit Fe_2O_3 und C im Flammofen, extrahiert das $FeSO_4$ und aus dem Rückstande Cu_2S, während Fe_2O_3 zurückbleibt. Sébillot u. Dubois (*Franz. P.* 384072 (1907); *Chem. Ztg.* **32**, (1908) *Rep.*, 308).

Zu S. 604, Ende von Abschnitt c). — Man läßt auf geschmolzenes CuCl im innigen Gemenge mit Holzkohle bei Rotglut Wasserdampf wirken. Gathy (*D. R.-P.* 183 530 (1905)). — Aus CuO durch Silicium. H. Goldschmidt. Siehe Cu und Si (S. 1173).

Zu S. 604, Z. 14 v. u. — Man laugt nur zuletzt mit H_2SO_4; etwa 50 % des Cu werden durch h. Lsgg. von NaCl, $CaCl_2$ u. dgl. ausgezogen. Hendryx (*Am. P.* 889 129; *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 343).

Zu S. 604, Z. 9 v. u. — Man laugt mit verd. H_2SO_4, die Chloride (NaCl, $CaCl_2$, $FeCl_2$) enthält, sättigt die k. Lsg. mit SO_2 und fällt das CuCl durch Erhitzen unter Druck. So werden 90 % bis 95 % des in der Lsg. vorhandenen Cu erhalten, ohne Druck bis 75 %. Laist (*Am. P.* 903 732; *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 510).

Zu S. 604, Z. 4 v. u. — Gerösteten Kupfernickelstein laugt man mit sehr verd. H_2SO_4, erhitzt und röstet den bis 12 % Cu enthaltenden Rückstand mit starker H_2SO_4, wiederholt die Laugung mit sehr verd. H_2SO_4, bis der Gehalt an Cu unter 5 % gesunken ist, und laugt dann mit HCl. Hybinette (*D. R.-P.* 200 372 (1905)). Vgl. a. Carrick u. Pattison (*Am. P.* 882 234 (1908); *Electrochem. Ind.* **5**, (1908) 208).

Zu S. 605, Z. 6 v. o. — Nach dem Verf. von Westby-Sorrenson werden Röstgase durch feuchte granulierte Schlacke geleitet; das Cu löst sich als $CuSO_3$, $CuSO_4$ und CuS_2O_3; kocht man die Lsg., so fällt Cu_2S. Jennings (*Eng. Min. J.* **86**, (1908) 418).

Zu S. 605, Z. 9 v. o. — HCl wird aus $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ durch SiO_2 oder Borsäure im Autoklaven gebildet. Seigle (*D. R.-P.* 196 215 (1906)). Man mengt geröstete Pyrite mit 2 % bis 5 % $CaCl_2$, besprüht mit verd. HCl oder H_2SO_4 und erhitzt 12 bis 24 Stdn. auf 70° bis 80°. Tixier u. Tortel (*Am. P.* 875 012 (1907); *Electrochem. Ind.* **5**, (1908) 208).

Zu S. 605, Z. 2 v. u. des Abschnitts ε). — Die durch Laugen mit wss. NH_3 erhaltene Lsg. wird gekocht. Mosher u. Ludlow (*Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 128).

Zu S. 605, Abschnitt ζ). — Man laugt mit wss. CrO_3 und elektrolysiert. H. K. HESS (*D. R.-P.* 206589 (1908)).

Auf S. 605 muß der Anfang von Abschnitt a'''') heißen: — *Sulfidische Erze.* — Kupferkies wird kurze Zeit auf 200° unter Luftabschluß erhitzt; dabei verdampfen 25 % des S und entstehen Cu_2S und FeS. Man laugt mit wss. $FeCl_3$ in einem Schneckenrührwerk, fällt reines [? P.] Cu in demselben Rührwerk bei 60° durch Fe und reoxydiert das $FeCl_2$. O. FRÖLICH (*D. R.-P.* 180307 (1902); *Metall.* 5, (1908) 206; *Elektrot. Z.* 29, (1908) 431). — Gewöhnlich werden die Erze in CuO, $CuSO_4$ oder $CuCl_2$ übergeführt.

Zu S. 606, Z. 2 v. o. — Der sauren Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ (1 %; 15 % gewöhnliche H_2SO_4) wird NaCl (1 %) zugesetzt. RUMBOLD u. PATCHIN (*D. R.-P.* 197044 (1906)).

Zu S. 606, Z. 6 von Abschnitt γ''). — Man röstet die bei der Aufbereitung armer Kupfererze fallenden Schlämme 45 Min. bei 440°, laugt 3 bis 6 Stdn. mit 0.25 %ig. H_2SO_4 (7 T. auf 1 T. Ausgangsmaterial), läßt absetzen, dekantiert und elektrolysiert mit einer von 10 auf 3.2 A./qm fallenden Stromdichte. HOLLIS, LANNON, QUAYLE u. GROMMON (*Bull. School of Mines Colorado* 4, 107; *Sc. Abstr.* [B] **11**, (1908) 269).

Zu S. 606, Schluß von Abschnitt γ''). — Vgl. a. Darst. von $CuSO_4,5H_2O$ (S. 845).

Zu S. 608, Z. 9 v. o. — Laugen, die neben $CuSO_4$ noch $FeSO_4$ enthalten, werden über geröstete Kupferpyrite gegeben, deren CuO unl. Fe_2O_3 oder basisches Ferrisulfat erzeugt; dann laugt man mit Wasser. CONEDERA (*D. R.-P.* 200427 (1906); *Engl. P.* 1299 (1906); *Z. Elektrochem.* **13**, (1907) 626).

Zu S. 608, Z. 16 v. o. — Die Zeile muß lauten: c) *Fällung der Laugen.* — Durch Erhitzen mit reduzierenden Stoffen unter Druck, durch Zementation oder durch Elektrolyse.

Auf S. 608 ist zwischen Zeile 16 und 17 einzuschalten. — c¹) *Reduktion unter Druck.* — Man leitet in die Lsg. von $CuSO_4$, im Verhältnis 1 Mol. : 1 Mol., SO_2 oder gibt Sulfite zu und erhitzt allmählich. [Vgl. a. S. 605 oben und unter ε), ferner S. 826 unten.] Das zuerst entstehende $Cu_2SO_3,CuSO_3$ wird dann unter Abscheidung von Cu zerlegt. Die Ausbeute an Cu steigt mit der Temp. und fällt mit wachsender Konzentration. Man kann auch SO_2 erst während des Erhitzens allmählich einführen und Sättigung damit vermeiden. Man kann auch mit CO oder mit Gasen, die CO oder Kohlenwasserstoffe enthalten, oder mit organischen Substanzen oder mit S und C unter Druck erhitzen. JUMAU (*Am. P.* 883961 (1908); *Eng. Min. J.* 86, (1908) 132).

Zu S. 608, Z. 17 v. o. — Statt c') lies c'').

Zu S. 608, Z. 7 von Abschnitt c', α). — Zur Fällung durch H_2S vgl. HARALSON (*Min. World* 9. 11. 1907; *Génie civ.* 52, (1908) 279).

Zu S. 608, Z. 10 v. u. — Man läßt Grubenwässer, die wenig Cu enthalten, von porösen Stoffen hochsaugen, so daß sie konzentrierter werden, und fällt das Cu durch Fe, das den porösen Stoffen beigemengt ist. CROWTHER (*Am. P.* 877912; *Electrochem. Ind.* 6, (1908) 120).

Zu S. 609, Z. 13 v. o. — Statt c'') lies c''').

Zu S. 609, Z. 4 v. u. des ersten Absatzes von Abschnitt α). — Von der Kathode wird kein Cu gelöst, wenn der Elektrolyt unter 10 % des Fe als Ferrisalz enthält. LARISON (*Eng. Min. J.* 84, (1907) 442). — Der Säuregehalt des Elektrolyten wird aufrecht erhalten durch SO_2, dessen Oxydation durch gleichzeitig vorhandenes Ferrisalz mittels Einblasen von Luft unterstützt wird. PERREUR-LLOYD (*D. R.-P.* 185912 (1905)).

Zu S. 609, Ende des ersten Absatzes von Abschnitt α). — Haltbarer als Anoden aus C sind solche aus Siliciumeisen mit 80 % bis 95 % Si; solche mit weniger Si geben zu viel Fe_2O_3, solche mit mehr leiten zu schlecht. R. KRAUSE (*D. R.-P.* 195518 (1907)).

Zu S. 609, Z. 5 von Abschnitt α, 1. — Vgl. a. TOSSIZZA (*Zusatz* 917 (1902) zu *Franz. P.* 308382); BASSET (*Franz. P.* 352826 (1905)).

Zu S. 609, Ende von Abschnitt α, 1. — Man zers. einen Teil des Cu_2SO_3,$CuSO_3$ durch H_2SO_4, preßt das erhaltene Cu, bringt den Rest des Cu_2SO_3,$CuSO_3$ auf und behandelt anodisch mit 0.2 bis 0.5 Volt. JUMAU (*D. R.-P.* 189974 (1906)).

Zu S. 610, Ende von Abschnitt α, 2. — An der Anode entsteht [trotz der Oxydation des $FeSO_4$] freier O, der die Spannung erhöht, wodurch die Kosten zu hoch werden und das Ausfallen fremder Metalle begünstigt wird. Leitet man in den Elektrolyten Röstgase, so treten 60 % bis 65 % des O mit SO_2 in Rk. und wird die Entkupferung eisenhaltiger Laugen bei fast theoretischen Stromausbeuten und Erzielung von gutem Cu ohne Diaphragma möglich. REINARTZ (*Metall.* 5, (1908) 202). — Ueber die Zus. der Anoden- und Kathodenflüssigkeit und über die Apparatur vgl. a. BETTS (*Am. P.* 850127 (1904); *Electrochem. Ind.* 5, (1907) 238).

Zu S. 611, Z. 15 v. o. — Der sauren Lsg. von $CuSO_4$ wird zur Oxydation des Fe aus dem Erz oder Stein H_2O_2 (aus BaO_2) zugefügt. LAFONTAINE (*D. R.-P.* 188199 (1906)); SOCIÉTÉ FRANÇ. ÉLECTROLYTIQUE (*El. Rev. Lond.* 62, (1908) 532). — Ueber verschiedene Anoden vgl. HESS (*Am. P.* 881580 (1907); *Electrochem. Ind.* 6, (1908) 161); A. SCHWARZ (*Am. P.* 842254 (1904)).

Zu S. 611, Z. 14 v. u. — Bei der Elektrolyse der Lsgg. aus armen Erzen wird Kupferstein aus reichen Erzen als Anode benutzt; man leitet SO_2 ein und läßt die Kathoden stark rotieren; es löst sich Cu und Fe, es fällt nur Cu. SIEMENS u. HALSKE A.-G. (*D. R.-P.* 199258 (1907)).

Zu S. 612, Ende des ersten Absatzes. — Zuzufügen: *D. R.-P.* 199554 (1907). Ueber die Verarbeitung der faulen Anodenlaugen vgl. E. GÜNTHER u. R. FRANKE (*D. R.-P.* 200953 (1906); *Am. P.* 875259 (1907)).

Zu S. 612, Z. 7 v. o. — Statt c''') lies c''''). — Am Anfange ist einzuschalten: Ueber die Elektrolyse von geschmolzenem CuCl mit unl. Anode vgl. J. W. RICHARDS (*Electrochem. Ind.* 5, (1907) 398).

II. *Reinigung des Rohkupfers.* — Zu S. 613, Schluß von Abschnitt a, β). — Hammergares Cu, das durch wiederholtes Umschmelzen im offenen Tiegel *verbrannt*, d. h. durch Anhäufung von Cu_2O zwischen den Kristallen dickflüssig und spröde geworden ist, wird durch Na dünnflüssig, sehr weich und zähe. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle u. Legier., Hamburg u. Leipzig* 1894, 69).

Zu S. 613, Z. 7 von unten. — Statt „BRANDENBERG u. WEINS" muß es heißen „BRANDENBURG u. WIENS". — Zuzufügen ist: (*D. R.-P.* 187414 (1905)); oder Ca, das elektrolytisch aus geschmolzenem $CaCl_2$, in welches das unreine Cu eingetragen ist, abgeschieden wird. MARTYN-CHANCE (*Franz. P.* 357466 (1905)); vgl. a. PAUSERT (*Rev. él.* 9, (1908) 153); oder Calciumbronze. PRATT (*Engl. P.* 1699 (1907); *Chem. Ztg.* 32, (1908), *Rep.*, 612).

Zu S. 613, Schluß der Z. 4 v. u. — Zum Raffinieren dient Ti (0.10 % bis 0.20 %) in Form seiner 8 % bis 10 % ig. Kupferlegierung. Vgl. diese. ROSSI (*Am. P.* 905232 (1908)). — Gut brauchbar ist auch Calciumsilicid. H. GOLDSCHMIDT (*Electrochem. Ind.* 6, (1908) 244).

Zu S. 614, Ende des ersten Absatzes. — Ueber die chemischen Prozesse bei der Flammofenarbeit vgl. WANJUKOFF (*J. russ. phys. Ges.* 40, (1908) 1649).

Auf S. 614 in den Abschnitt II", a) ist einzufügen vor „Berechnungen" im zweiten Absatz. — DANNEEL (*Z. Elektrochem.* 8, (1902) 136); L. HÖPFNER (*ebenda*, 177).

Zu S. 614, Z. 4 von Abschnitt α). — PERREUR-LLOYD (*Franz. P.* 337763 (1903)) will schwammiges Cu, das auch komprimiert werden kann, als Anode verwenden. Abfälle werden in Körben als Anode benutzt. AMERICAN NICKELOID & MFG. CO. (*Electrochem. Ind.* 5, (1908) 215). Vgl. a. Abschnitt b) (S. 619).

Zu S. 615, Z. 6 v. o. — Die Anodenschlämme von Konverter-Kupfer enthalten nach dem Sieben 50 % bis 53 % Cu, sonst 8 % bis 18 %. EASTENBROOKS (*Electrochem. Ind.* 6, (1908) 278; dort auch die Verarbeitung der Schlämme, namentlich auf Ag).

Zu S. 616, Z. 2 des letzten Absatzes von Abschnitt β). — Cu von hoher Zugfestigkeit und ohne Porosität (wie hartgewalztes) wird aus einer Lsg. mit 12.5 % $CuSO_4,5H_2O$ und 13 % H_2SO_4 bei 40° erhalten, wenn bei D_{qdm} 20 A. die Kathode mit einer peripherischen Geschwindigkeit von 450 bis 600 m/Min. rotiert. COWPER-COLES (*Am. P.* 895163 (1907); *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 380). Vgl. a. S. 617; HENRY (*L'Ind. él.* **17**, (1908) 535).

Zu S. 616, Z. 10 des letzten Absatzes von Abschnitt β). — Aehnlich ist das Verf. von JULLIEN u. DESOLLE (*Am. P.* 884021 (1907)).

Zu S. 616, Ende von Abschnitt β). — Verhindert man die kathodische Polarisation durch Absaugen der Gase, so kann die Stromdichte auf 100 bis 250 A./qdm erhöht werden. D. u. M. ROBERTS u. JAFFRAY (*Engl. P.* 20716 (1906)).

Zu S. 617, Ende des zweiten Absatzes. — DOLPHIN läßt den Elektrolyten an den Kathoden durch seine Dichte niedersinken und dabei Luft nachsaugen. KERSHAW (*Electric.*; *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 299).

Zu S. 618, Z. 7 v. o. — Durch energische Lüftung. COWPER-COLES (*Am. P.* 873508 (1907); *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 125).

Zu S. 618, Z. 3 des letzten Absatzes. — S. a. EASTERBROOKS (*Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 245).

Zu S. 619, Z. 9 des Abschnitts b). — Ueber anodische Verarbeitung von Legierungen, die aus Kupfernickelstein hergestellt sind, vgl. HYBINETTE (*Engl. P.* 24468 (1905); 25122 (1905)); NEIL (*Am. P.* 882075 (1907); *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 258).

Zu S. 619, Z. 25 von Abschnitt b). — Vgl. a. Cu und Sn.

E. Darstellung im Kleinen und Bildung. — Zu S. 621, Abschnitt b''), Darst. (2). — Bringt man Cu_2O im erhitzten kupfernen Goochtiegel in 60 % bis 70 %ig. Methylalkohol, so enthält das Cu keinen Kohlenstoff. STANĚK (*Z. Zuckerind. Böhmen* **32**, 497; *C.-B.* **1908**, II, 263).

Zu S. 621, Anfang des Abschnitts b'''). — Aluminium reduziert CuO unter heftiger Wärmeentwicklung. Auf 1 kg des Gemisches von 3 Mol. CuO und 2 At. Al (letzteres in Form von Thermit) erhält man 650 Kal., die in höchstens 1 Sek. frei werden. Das Cu verdampft deshalb momentan, wenn man dem Thermit nicht von vornherein Cu beimengt. SKINDER (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 97; *C.-B.* **1909**, I, 629). Durch pulvriges Al wird aus kupferhaltigen Pyriten zuerst Fe, dann erst Cu als Metall abgeschieden. DITZ (*Metall.* **4**, (1907) 786).

Zu S. 621, Abschnitt b'''), Darst. (3). — Als Quelle ist einzufügen: *Trans. Faraday Soc.* **3**, (1908) 181.

Zu S. 622, Abschnitt c). — 6. $CuCl_2$ oder CuCl werden trocken mit Li_3N erhitzt. Durch die heftige Rk. kommt die M. in Rotglut. GUNTZ u. BASSETT (*Bull. soc. chim.* [3] **35**, (1906) 202). CuO oder $CuSO_4$ wird mit Mg_3N_2 erhitzt. Das Cu enthält etwas Stickstoff. SMITS (*Rec. trav. chim. Pays-Bas.* **25**, (1896) 135).

Zu S. 622, Z. 4 v. u. — S. a. Gewinnung im Großen (Nachtrag, S. 1548) und S. 826, unten.

Auf S. 624, Abschnitt d) ist zwischen Darst. (5) und (6) einzuschalten. — Titansesquisulfat scheidet auch aus verd. Lsg. von $CuSO_4$ Metall aus. KNECHT (*Ber.* **41**, (1908) 498). Näheres siehe S. 709.

Zu S. 624, Abschnitt d), Darst. (9). — Man versetzt Cuprisalz-Lsg. mit Seignettesalz, einem großen Ueberschuß von Ferrosalz und kocht mit Alkali. Bei weniger Ferrosalz entsteht Cu_2O. FRISCHER (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1005).

F. Arten des Kupfers. — Zu S. 625, Z. 7 des Abschnitts b). — Japanisches Raffinad enthält 99.24 % bis 99.80 % Cu, 0.12 % bis 0.55 % Pb, Spur bis 0.15 % Fe, Spur bis 0.04 % As, Spur Sb, Spur bis 0.25 % Ag, Spur Bi, Spur bis 0.05 % S. GOWLAND (*Bull. soc. d'encourag.* **94**, (1895) 591).

Zu S. 627, Z. 7 v. Nr. 8. — Statt 25° lies 250°.

Zu S. 627, Z. 4 v. u. — Gediegenes Cu erhält man im oberen gekühlten Teil eines geschlossenen Apparates beim Erhitzen von $CuSO_4$-Lsg. mit Cu, Chalcocit, Pyrit (200°, 18 Stdn.), Siderit, Hornblende. Covellin gibt die Rk. nicht. STOKES (*Econ. Geol.* **1**, (1906) 644; *N. Jahrb. Miner.* **1908**, I, 248).

Zu S. 629, Abschnitt c) hinter 1. einzuschieben. — Man zerstäubt Cu in der Nähe des damit zu überziehenden Glases in H durch eine Leydener Flasche. FARADAY (*Phil. Trans.* **147**, (1857) 154). — 1a) Durchsichtige Schichten von Cu erhält man durch Einw. eines schwachen elektrischen Stroms auf $CuSO_4$-Lsg., die sich auf einem mit Platinspiegel bedeckten Objektträger befindet. BARVIŘ (*Ber. böhm. Ges. Wissensch.* **1906**, II; *N. Jahrb. Miner.* **1908**, I, 171).

Zu S. 629, Abschnitt c), Darst. (4). — Die Quelle zu FARADAY ist *Phil. Trans.* **147**, (1857) 145.

Zu S. 629, Ende von Abschnitt c). — 8. Durch Reduktion von FEHLING'scher Lsg. Man gießt die Lsg. von $CuSO_4$ in das zu verkupfernde Glas, fügt die alkal. Tartratlösung hinzu, bis der Nd. von $Cu(OH)_2$ gerade verschwunden ist, fügt starken Formaldehyd zu, bis die Fl. stark danach riecht, neigt die Lsg. etwas auf eine Seite, erhitzt hier, bis sich ein kleiner glänzender Ueberzug von Cu bildet, und dreht das Glas, worauf, wenn genügend hoch erhitzt ist, die Abscheidung des Cu auf der Glasfläche von selbst erfolgt. NEOGI (*Z. anorg. Chem.* **59**, (1908) 213).

Zu S. 629, Abschnitt d), Nr. 2. — Hinter LIVERSIDGE einfügen: Auch aus künstlichem CuS durch H bei lebhafter Rotglut. MARGOTTET (*Compt. rend.* **85**, (1877) 1142).

Zu S. 629, Abschnitt d) am Ende. — 6. Durch 6stündiges Erhitzen der Lsg. von 1 Mol. $CuSO_4$, von nicht ganz 2 Mol. NH_3 und überschüssigem Eisendraht auf 150° im geschlossenen Rohr erhält man sämtliches Cu in baumförmigen Aggregaten. WEINSCHENK (*Z. Kryst.* **17**, (1890) 494).

Zu S. 632, Abschnitt I, α) Darst. (1). — Die Leitfähigkeit der wie vor dargestellten Lsgg. in W., Ae. und A. ist kleiner als die der Lösungsmittel, die in Xylol größer; Ra-Strahlen setzen die Leitfähigkeit im ersteren Falle herab, erhöhen sie im zweiten. ZŁOBICKI (*Anz. Akad. Krakau* **1907**, 1009; *C.-B.* **1908**, I, 1759).

Auf S. 632 ist auf der vorletzten Zeile von Abschnitt I, α) einzuschieben. — 3. Man erzeugt in W. mit dem spezifischen Leitvermögen 1 bis 2×10^{-6} zwischen 1 mm dicken Kupferdrähten durch 12 bis 20 Amp. einen Lichtbogen. Das oliv- bis braungrüne Hydrosol ist einige Wochen haltbar. EHRENHAFT (*Wien. Anz.* **39**, (1902) 241).

Zu S. 632, letzte Zeile von Abschnitt I, α). — Das rotbraune ins Grünlichgelbe spielende Sol zeigt das gewöhnliche Spektrum ohne selektive Streifen in der sichtbaren Region. Bei wachsender Verdünnung nimmt die Absorption im Violett ab und werden die Abweichungen von der BEER'schen Regel nicht klein. SCARPA (*Z. Chem. Ind. Koll.* 2, Suppl.-Heft 2, 50; *C.-B.* **1908**, I, 1444).

Zu S. 632, Z. 5 von Abschnitt I, β). — Statt HOFMEISTER lies HOFMEIER.

Auf S. 634 ist zwischen den zweiten Absatz und Abschnitt G. einzuschieben. — η) *Physiologisches Verhalten.* — Kolloidales Cu wirkt, namentlich bei hoher Konzentration, hemmend auf die peptische Verdauung. PINCUSSOHN (*Biochem. Z.* **8**, 387; *C.-B.* **1908**, I, 1473). Verwendung für Geschosse bei KUŽEL (*D. R.-P.* 200466 (1906)).

G. Atom, Molekül, Wertigkeit, Charakter. II. *Molekül.* — Zu S. 634, Z. 3 von Abschnitt G, II. — Cu ist in geschmolzenem Sn und Pb, soweit nicht Lösungskomplexe vorliegen, einatomig, in geschmolzenem Bi und Cd ein- und zweiatomig. HEYCOCK u. NEVILLE (*J. Chem. Soc.* **57**, (1890) 376; **61**, (1892) 888).

III. *Wertigkeit.* — Zu S. 635, Anfang der Z. 8 v. o. — Kupfer hat die Koordinationszahl 4, denn das Verhalten der Cuprisalze in wss. NH_3 und in Pyridin, sowie die optische Identität von festem $CuSO_4,5H_2O$ mit seiner wss. Lsg. ergeben in Lsg. nur Komplexe vom Typus CuR_4. HANTZSCH u. ROBERTSON (*Ber.* **41**, (1908) 4340).

IV. *Charakter.* — Zu S. 635, Z. 5 von Abschnitt IV. — Beziehung zu andern Elementen nach D., At.-Gew. und Valenz bei WOODIWISS (*Chem. N.* **97**, (1908) 122).

V. *Umwandlung.* — Zu S. 635, Abschnitt V., Z. 2 v. u. — Etwa 4 Monate lange Einw. von Radiumsalzen auf Cu gibt keine spektroskopisch nachweisbaren Spuren von Li; hätte sich solches gebildet, so können es an einem Tage nicht über ein Hundertmillionstel des Gewichts des Ra-Salzes sein. PERMAN (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 214; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1775). Die B. von K und Li aus Cu ist nicht erwiesen, Glas und $CuSO_4$ sind lithiumhaltig S. CURIE u. GLEDITSCH (*Compt. rend.* **147**, (1908) 345; *Le Radium* **5**, (1908) 225; *Am. Chem. J.* **40**, (1908) 485). Wenn Li im $CuSO_4$ oder $Cu(NO_3)_2$ und im Glase fehlt, findet es sich nach Behandlung mit Emanation, ohne diese nicht. Das Gewicht des minimalen Rückstandes ist bei der Probe mit Emanation bedeutend größer als bei der ohne Emanation; im ersten Falle zeigt er ein glänzendes Na-Spektrum. W. RAMSAY (*Chem. Ztg.* **33**, (1909) 261).

H. Eigenschaften des gewöhnlichen Kupfers. I. *Physikalische Eigenschaften.* — Zu S. 635, Z. 6 von Abschnitt H, I, a). — Sehr kleine Mengen von metallischen Verunreinigungen, auch von Cu_2O, werden in den Fugen der Kristalle abgeschieden; größere Mengen von Cu_2O, wirken hemmend auf die Kristallisation des Cu Beseitigt man Cu_2O durch Na, so erhält man ein hoch kristallisierbares Kupfer. BEHRENS (*Das mkr. Gefüge der Metalle und Legier., Hamburg u. Leipzig* **1894**, 67). S. a. S. 626 unten.

Zu S. 635, Ende des vorletzten Absatzes. — Ueber Kristallbildungen vgl. a. SCHRAUF (*Miner. Mitth.* **1872**, 53); VON KOKSCHAROFF (*N. Jahrb Miner.* **1873**, 421); SADEBECK (*N. Jahrb. Miner.* **1876**, 301); VON JEREMEJEFF (*Z. Kryst.* **1**, (1877) 398; *Verh. russ. miner. Ges.* II, **34**, (1896) 55; *Z. Kryst.* **30**, (1898) 388); VOM RATH (*Z Kryst.* **2**, (1878) 169); FLETCHER (*Phil. Mag.* [5] **9**, (1880) 184); VON FOULTON (*Jahrb. geol. Reichsanst.* **33**, (1883) 30); VON LASAULX (*Sitzungsber. Niederrhein. Ges.*; *Z. Kryst.* **8**, (1884) 301); DANA (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, (1886) 412; *Z. Kryst.* **12**, (1887) 669); BROWN (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **32**, (1886) 377); J. E. WOLFF (*Proc. Am. Acad.* **33**, (1898) 429; *Z. Kryst.* **32**, (1900) 604).

Zu S. 635, Anfang von Z. 6 v. u. — In gestrickten Formen, deren Aeste sich unter 60° schneiden. ROSE (*Reise nach dem Ural, Berlin* **1831**).

Zu S. 636, hinter Z. 6 von Abschnitt b). — $D._4^{15}$ 8.9587. SWAN u. RHODIN (*Proc. Roy. Soc.* **56**, (1894) 64).

Zu S. 638, Abschnitt 5, Z. 3 v. u. — Man härtet durch Zusatz von Alaun und As_2O_3 zur Schmelze. DRAPER (*Am. P.* 896632; *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 424).

Zu S. 639, Z. 5 v. o. — Ueber Zugfestigkeit verschiedenartiger Kupferdrähte vgl. a. SCHÜLE (in Gemeinschaft mit E. BRUNNER u. FILLIOT) (*Ann. Assoc. Suisse des El.* **2**, (1907) 8; *Schweiz. Elektrot. Z.* **4**, 478, 493, 510, 527, 542, 557; *Sc. Abstr.* [B] **11**, (1908) 220).

Zu S. 639, Z. 6 v. o. — Die mechanische Stabilität (d. h. der Zug, der eine dauernde Verlängerung von 1 % bewirkt) gehärteter Drähte bleibt bis 200° ungeändert 9.50 kg, fällt darauf zuerst langsam, dann schnell, so daß sie bei 230° nur noch halb so groß ist und erreicht ein Minimum (2.7 kg) bei 305°. BEILBY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **79**, (1907) 470).

Zu S. 639, Schluß des ersten Absatzes. — Bei der *inneren Reibung* ist der Temperaturgang des logarithmischen Dekrements um so steiler, je höher die Belastung ist. GUYE u. MINTZ (*Arch. phys. nat.* [4] **26**, 263; *C.-B.* **1908**, II, 1226).

Zu S. 639, Z. 15 von Abschnitt f). — Unreiner Cu-Draht wird mit der Zeit brüchig; reiner läßt sich auf 0.035 mm Durchmesser ausziehen. O. FRÖLICH (*Elektrot. Z.* **29**, (1908) 431).

Zu S. 640, Z. 10 v. u. — Der Elektrizitätsmodul sinkt beim Durchgange eines elektrischen Stroms zuerst, steigt dann mit zunehmender Erwärmung des Drahtes und sinkt schließlich wieder. WALKER (*Proc. Edinb. Soc.*; *Ann. Elektrot.* **3**, (1908) 212).

Zu S. 641, Z. 9 von Abschnitt i, 3). — Der leichte Schleier, der vorher auf einer photographischen Platte erzeugt war, wird aufgehoben; diese negative Fernwirkung ist schwächer als bei Sn, Ag, B, Ir, Ni, Au, Pt. VANZETTI (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 285).

Zu S. 642, Anfang von Abschnitt k). — Ueber das Verhalten von kupfernen Elektroden für Kathodenstrahlen vgl. R. v. HIRSCH (*Physikal. Z.* **8**, (1907) 462).

Zu S. 643, Z. 5 von Abschnitt 3. — Das Wärmeleitvermögen ist von reinem weichgezogenen Cu 1.075 bei —160°, 0.960 bei —80°, 0.924 bei 0°, 0.916 bei +18°, LEES (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80** (1907/8) 145); 0.918 bei 18°, 0.908 bei 100°, JÄGER u. DIESSELHORST (*Ber. Berl. Akad.* **38**, (1899) 719); bei t° 1.10 (1—0.00053 t), STEWART (*Proc. Roy. Soc.* **53**, (1893) 151); zwischen 10° und 97° im Mittel 0.88838. T. H. GRAY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **56**, (1894) 199).

Zu S. 643, Z. 9 von Abschnitt 4. — Statt 0.0508 und 0.0595 lies 0.0908 und 0.0955. Dahinter einfügen: nach TROWBRIDGE (*Science* **8**, (1898) 6) bei 23° bis 100° 0.094; nach BÈDE (*Mém. couronnées par l'Acad. Belg.* 27, (1856)) bei 15° bis 100° 0.09331; im Mittel zwischen 17° und 247° 0.09680.

Zu S. 643, Abschnitt 4, Z. 9 v. u. — Bei 1005° 0.10884, bei 1086° 0.152810. F. GLASER (*Metall.* **1**, (1904) 125).

Zu S. 643, Z. 4 v. u. — Zu HOLMAN, LAWRENCE u. BARR als Quelle zuzufügen: *Proc. Am. Acad.* **31**, bzw. [2] **23**, (1896) 228.

Zu S. 644, Z. 24 v. o. — Vgl. dazu: HOLBORN u. WIEN (*Wied. Ann.* **47**, (1892) 107; **56**, (1895) 360); HOLBORN u. DAY (*Ann. Phys.* [4] 2, (1900) 523; **4**, (1901) 99).

Zu S. 644, Ende von Abschnitt 7. — Ueber verbranntes und erhitztes Cu vgl. W. STAHL (*Metall.* 5, (1908) 289). Beim *Anlassen* tritt kein allotroper Zustand auf: Die Kurven der Erhitzung bis 580° und der Abkühlung sind gleich, permanente Aenderung der Dimensionen erfolgt nicht. TURNER u. LEVY (*Proc. Roy. Soc.* [A] **80**, (1907) 1).

Zu S. 645, Z. 13 v. o. — Latente Verdampfungswärme auf 1 kg 860, Gesamtwärme in 1 kg (Dampf von 0°) 1206.

Zu S. 645, Z. 7 des Abschnitts m). — Magnetische Empfänglichkeit $k \times 10^{-6} = -1.27$, DRESSEL (*Lehrb. Phys.*, 2. Aufl., **1900**, 680); von Elektrolyt-Cu = —0.82, A. WINKELMANN (*Handb. Phys.* [1] 5, (1905) 265); von natürlichem Cu —1.22. CLIFFORD (*Phys. Rev.* **26**, 424; *Sc. Abstr.* [A] **11**, (1908) 527).

Zu S. 645, Z. 8 von Abschnitt n, 1. — Für Cu, $D.^{18}$ 8.65: 0.553×10^6 reziproke Ohms bei 18°, 0.417 bei 100°; für Cu, D. 8.88: 0.572 bei 18°, 0.435 bei 100°; Temperaturkoeffizienten 0.0043 bzw. 0.0061. JÄGER u. DIESSELHORST.

Zu S. 645, Z. 6 v. u. — Ueber den spez. elektrischen Widerstand verschiedenartiger Kupferdrähte vgl. a. SCHÜLE. — Bei 0° 1.567×10^{-6}, HAMPE (*Chem. Ztg.* **16**, (1892) 1726); 1.603 für harten, 1.563 für weichen Draht, mittlerer Temperaturkoeffizient zwischen 18° und 48° 0.0408 bzw. 0.00416. SWAN u. RHODIN (*Proc. Roy. Soc.* [A] 56, (1894) 64). Vgl. a. HABER (*Z. Elektrochem.* **9**, (1903) 390).

Zu S. 646, Z. 2 des zweiten Abschnitts. — Der elektrische Widerstand nimmt durch transversale Magnetisierung um 0.004 % bei 10000 Gauß Feldstärke zu. GRUNMACH (*Ann. Phys.* [4] 22, (1907) 141). Er ändert sich im magnetischen Felde nicht. DAGOSTINO (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) I, 531).

Zu S. 646, Z. 7 v. u. — Zu NICCOLAI als Quelle zufügen: *Physikal. Z.* **9**, (1908) 367.

Zu S. 647, drittletzte Zeile von Abschnitt 1. — Die Verminderung der Leitfähigkeit durch Zusätze ist in den untersuchten Fällen auf B. von Mischkristallen zurückzuführen. GUERTLER (*Z. anorg. Chem.* **51**, (1906) 425; mit vergleichenden Diagrammen).

Zu S. 647, Z. 2 v. u. — Thermokraft gegen Bronze für 1° bei hartgezogenem Draht +1.75, bei gewöhnlichem +1.64 Millivolt. WARREN u. MURPHY (*Electr.* **60**, (1908) 602; *Chem. Ztg.* **32**, (1908) 224).

Zu S. 648, Z. 2 v. o. — Die Stellung in der Thermoreihe wird durch Druck wenig nach Sb hin verschoben. E. WAGNER (*Ann. Phys.* [4] 27, (1908) 955).

Zu S. 648, Z. 5 des Abschnitts 3. — Die Potentialdifferenz des 4 mm langen Wechselstromlichtbogens zwischen Elektroden aus Cu (0.1 At. bei 50 Wechseln, bei 50 bis 60 mm

Hg-Druck) ist in N 479 V., in Luft, weil das Häutchen von CuO den Bogen unstabil macht, 502 Volt. GUYE u. BRON (*Compt. rend.* **146**, (1908) 1090; *Arch. phys. nat.* [4] **25**, (1908) 453).

Zu S. 648, Ende des zweiten Absatzes. — Der Lichtbogen zwischen Cu-Elektroden erzeugt bei schwachen Strömen Hochfrequenzschwingungen. CADY u. H. D. ARNOLD (*Electr.* **60**, (1907) 371; *Elektrot. Z.* **29**, (1908) 527). — Ueber Cu als Elektrode für Induktionsfunken vgl. MILNER (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, (1908) 299).

Zu S. 648, Z. 6 v. u. des Abschnitts 3. — Cu zerstäubt schwerer als Bi, leichter als Ni; die Auflagerung der zerstäubten Teilchen auf einer auf der Anode liegenden Glasplatte (*Ionoplastik*) kann durch Wrkg. eines magnetischen Feldes zentralisiert werden. ACCOLLA (*Atti dei Linc.* [5] **17**, (1908) II, 643).

Zu S. 648, Z. 4 v. u. im Abschnitt 3. — Die Zerstäubung von Kathoden aus Cu in H und Argon liegt in der Stärke zwischen Al, Fe, Ni einerseits, Pt und Ag andrerseits. F. FISCHER u. HÄHNEL (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 367). Zerstäubung des Cu als Glimmstromkathode in H_2 0.23, He 0.1 und 0, N_2 0.35, O_2 0.4, Ar 2. KOHLSCHÜTTER u. TH. GOLDSCHMIDT (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 233). Rechnet man diese Ergebnisse auf gleiche Elektrizitätsmengen um, so ist die Zerstäubung des Cu (Al = 0) in H 0.2, He 0.5, N 0.2, O 0.1, Ar 1.2. Dagegen wurde gefunden: Bei 0.6 mm Hg Gasdruck, 3.5 A im Primärstrom und 15 Min. Dauer beträgt die Zerstäubung in H 0.9 mg, in Ar 1.0 mg, doppelt so viel bei doppelter Stromdichte, bei 3 mm Hg in Ar 0.3 mg. Die Zerstäubung ist 100, wenn die des Al 2 ist. F. FISCHER u. HÄHNEL (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 433).

Zu S. 649, Z. 13 vom zweiten Absatz. — Hinter „beträgt" ist einzuschalten: in neutraler Lsg. 0.76, in alkal. 0.75 Volt. R. LORENZ (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 782).

Zu S. 650, Z. 32 v. o. — Die EMK. von Cu in der Kette: Luft |n. KCN| Cu ist 0.2 V.; wird Cu in die Lsg. getaucht, so steigt die EMK. zuerst, konvergiert dann gegen Null und geht bei wiederholtem Herausnehmen und Eintauchen zurück. KISTIAKOWSKY (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 114).

Zu S. 651, Z. 2 von Abschnitt 5. — Cu ist unedler als Ag. GAUS (*Z. anorg. Chem.* **25**, (1900) 259). — Zwischen zwei Cu-Platten kommt ein Strom zustande durch Selbstveredlung, wenn die eine in n. HCl oder H_2SO_4, die andere in A. taucht; die erste Platte kann auch aus Ni bestehen. VAN DEVENTER u. VAN LUMMEL (*Chem. Weekbl.* 5, 349; *C.-B* **1908**, II, 377).

Zu S. 651, Z. 1 v. u. — Ueber EMKK. von Cu gegen Hg in Säuren und in Lsgg. von Cuprisalzen vgl. SPEYERS (*Am. Chem. J.* **13**, (1891) 472).

Zu S. 652, Z. 5 von Abschnitt 7. — Elektrochemisches Aequivalent 0.3195 mg. BRILL u. DE BRERETON EVANS (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 185; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1442).

Zu S. 654, Ende des zweiten Absatzes. — Cu gibt in wss. HFl elektrolytische Ventilwirkung. G. SCHULZE (*Ann. Phys.* [4] **26**, (1908) 372).

II. *Chemisches Verhalten.* — Zu S. 654, Z. 16 v. u. — Die Anlauffarben sind die Folge der B. durchscheinender dünner Schichten von CuO. Erhitzt man ein dünnes Kupferblättchen, das auf Glas liegt, auf 200° bis 250°, so nimmt es von Anfang an an Gewicht zu unter B. von CuO, das im durchscheinenden Lichte olivengrün erscheint. Beim Erhitzen in Leuchtgas oder H wird das Cu nur undurchsichtiger, erlangt den Metallglanz wieder und ist voll kleiner Sprünge. TURNER (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, (1908) 301; *C.-B.* **1909**, I, 986).

Zu S. 656, Ende von Nr. 6. — Der vom Cu absorbierte H wird elektromotorisch wirksam gemacht. VAN LAAR (*Chem. Weekbl.* 5, 388; *C.-B.* **1908**, II, 376).

Zu S. 657, Z. 10 v. o. — Bis 1250° wird N von Cu nicht absorbiert. SHUKOFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, (1908) 457).

Zu S. 657, d, 2. — Kupferdrahtnetz als Kontaktsubstanz oxydiert nach anfänglichem Anwärmen ein Gemisch von Luft und NH_3 zu HNO_3 und HNO_2. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 659; *C.-B.* **1908**, II, 1499).

Auf S. 658 ist vor 6. im Abschnitt f) einzuschieben. — S_2Cl_2 greift nur an, wenn man lange und möglichst hoch erhitzt; es wirkt ähnlich wie HCl. NICOLARDOT (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1304).

Auf S. 660 ist im Abschnitt i) hinter 3. einzuschalten. — 3a. In W., durch das Luft geleitet wird, entsteht durch Cu kein H_2O_2. BARNES u. SHEARER (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 468).

Zu S. 660, Z. 10 v. u. — „A. WAGNER (*Dingl.* **221**, (1876) 259)" ist zu ersetzen durch: Bei Zutritt von CO_2-freier Luft greift destilliertes W. äußerst wenig an, energisch die Lsg. von NH_4Cl, wenig die von $MgCl_2$ und KCl, gar nicht wirken die Lsgg. von K_2SO_4, $NaNO_3$, Na_2CO_3, NaOH und Kalkwasser; lösliche Verbb. geben nur W. und NH_4Cl; bei Zutritt von Luft und CO_2 greift wss. NH_4Cl $^1/_6$ so stark an, die Lsgg. von KCl und $MgCl_2$ 23 mal so stark als ohne CO_2, die von K_2SO_4 und KNO_3 schwach; alle Lsgg. führen merkliche Mengen von Cu in lösliche Verbb. über. A. WAGNER (*Bayer. Ind.-Gewerbebl.* **1876**, 1; *Dingl.* **221**, (1876) 259).

Zu S. 660, Z. 8 v. u. — Cu erhöht in Berührung mit Fe den Rostangriff des letzteren in Leitungswasser um etwa 25 %, in künstlichem Seewasser um etwa 47 %. HEYN u. O. BAUER (*Mitt. Materialpr.-Amt* **26**, 1; *C.-B.* **1908**, I, 2063).

Zu S. 661, Z. 3 von Abschnitt 5. — Reines Cu ist im allgemeinen unbeständiger als unreines. W. STAHL (*Metall.* **5**, (1908) 292). Ueber Einw. von Seewasser auf Cu von verschiedener Reinheit vgl. a. DIEGEL (*Verh. Ver. Gewerbfl.* **1903**; *St. u. Eisen* **24**, (1904) 572). Vgl. a. vorher.

Zu S. 662, Abschnitt l), Schluß von Nr. 1. — Fl. NH_3 wirkt etwas. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140; E. C. FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 827).

Zu S. 663, Schluß von Abschnitt l). — Vgl. a. ROTHMUND u. FLASCHNER (*Z. anorg. Chem.* **58**, (1908) 183). Die Umwandlung von wss. NH_2OH in NH_3 ist an Elektroden aus Cu größer als an solchen aus vielen anderen Metallen. JOHNSTONE MC KAY (*Proc. Trans. Nova Scotian Inst. Sci.* **11**, (1906) II, 324; *C.-B.* **1908**, I, 1918).

Zu S. 664, Anfang von Z. 12 v. u. — Beim Lösen von reinem Cu in HNO_3, D. 1.2, bei 65° entsteht ein mol. Gemenge von Nitrat und Nitrit; die Gasentwicklung ist auf sekundäre Rkk. der HNO_3 bei zu hoher Konzentration und Temp. zurückzuführen. STANSBIE (*J. Soc. Chem. Ind.* **27**, 365; *C.-B.* **1908**, II, 25). Vgl. a. DIVERS (*J. Chem. Soc.* **43**, (1883) 443).

Zu S. 665, Schluß von Abschnitt 4. — Die Auflösung von Cu in HNO_3 wird durch viele Nitrate beschleunigt; KNO_3 beschleunigt wenig, $RbNO_3$ und $CsNO_3$ hemmen. Die Beschleunigung nimmt mit steigendem At.-Gew. der Metalle ab. $Cu(NO_3)_2$ wirkt stark beschleunigend; die Zunahme seiner Konzentration ist daher neben der B. von HNO_2 bei der Selbstbeschleunigung der Rk. Cu + HNO_3 wirksam. RENNIE, HIGGIN u. COOKE (*Proc. Chem. Soc.* **24**, 141; *C.-B.* **1908**, II, 579).

Zu S. 665, Abschnitt 6, Z. 3 v. u.; hinter INGHAM. — Die Anode soll langsam rotieren, der Elektrolyt nicht über 20 bis 25 ccm $^n/_5.H_2SO_4$ enthalten, so daß bei 4 bis 5 Amp. die Spannung 10 Volt wird, und $CuSO_4$ öfter nachgegeben werden. SHINN (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1378).

Zu S. 666, Z. 7 v. o. — Neben Cu_2SO_3 entsteht H_2SO_2 und bei überschüssigem SO_2 auch H_2S bzw. CuS. CAUSSE (*Bull. soc. chim.* [2] **45**, (1886) 3).

Zu S. 666, Z. 20 v. u. — Cu in H_2SO_4 von 52° Bé. wird durch einen schwarzen Ueberzug in 8 Tagen um 1.11 g auf 1 qm schwerer. LAUBHEIMER (*Chem. Ztg.* **12**, (1888) 1110).

Zu S. 667, Anfang von Abschnitt 9. — Es muß heißen: 9. $(NH_4)_2(SO_4)_2$-Lsg. löst 0.0025 % Cu; das Cu verhält sich wie als Anode in Sulfatlösung. TURRENTINE (*J. Phys. Chem.* **11**, (1907) 625). $(NH_4)_2SO_4$ löst (100 g in 1 l) bei 20° usw. — Die folgenden Abschnitte werden statt 9. und 10.: 10. und 11.

Zu S. 667, Schluß von Abschnitt 9. — Persulfat-Lsg. löst unter langsamer Gasentwicklung und B. einer Schicht von CuO auf dem Cu. Die Lsg. von $K_2S_2O_8$ wirkt ziemlich rasch, die von $(NH_4)_2S_2O_8$ langsamer. M. G. LEVI, MIGLIORINI u. ERCOLINI (*Gazz. chim. ital.* **38**, (1908) I, 583). Cu löst sich beim Erhitzen mit der Lsg. von $(NH_4)_2S_2O_8$ und verd. H_2SO_4 ohne Entw. von aktiviertem O oder SO_2 langsam und unvollständig. DITZ (*J. prakt. Chem.* [2] 78, 343; *C.-B.* **1908**, II, 2001).

Zu S. 667, Schluß von Abschnitt n, 11. Es entsteht H_2SO_4 und löst sich Cu; aus der Lsg. fällt HCl: Cu_2S, Jodlösung CuJ. BOSETTI u. BARTHEL (*Pharm. Ztg.* **34**, 237; *C.-B.* **1889**, I, 703).

Auf S. 667 ist hinter Absatz n, 11. [a. a. O. fälschlich n, 10.] einzuschalten. — Nitrosulfosäure in konz. H_2SO_4 wird durch Cu zu Nitrosisulfosäure reduziert; die blaue Farbe verschwindet bei weiterer Einw. unter B. von NO und H_2SO_4. RASCHIG (*Ber.* **40**, (1907) 4582).

Zu S. 667, Z. 6 v. u. — Entlüftete und dann mit CO_2 gesättigte HCl löst Cu nur anodisch. DUSHMAN (*Trans. Am. Electrochem. Soc.* **13**, (1908) 313).

Zu S. 668, Z. 6 v. o. — Aus unreiner HCl, D. 1.13, wird As durch zweitägiges Digerieren im Sandbade auf dem Cu niedergeschlagen. HAGER (*Z. anal. Chem.* **11**, (1872) 306).

Zu S. 668, Z. 7 v. o. — Als Anode löst sich Cu in HCl je nach der Stromdichte, Konzentration usw. überwiegend als $Cu^{\cdot}$ oder $Cu^{\cdot\cdot}$, z. B. in konz. HCl als CuCl. [A. a. O.: die Konstanten der beiden Gleichgewichte und die Konzentrationsänderung an der Anode.] DUSHMAN (*Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 232; *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **13**, (1908) 313).

Zu S. 668, Z. 16 v. o. — Statt CuJ_2 ist CuJ zu setzen. Der Angriff des Cu durch fl. HJ wurde schon von FARADAY (*Ann. Chim. Phys.* [3] **15**, (1845) 257; *Ann.* **56**, (1845) 154) gefunden.

Zu S. 669, Absatz p, 4. — Am Schluß einfügen: MAILHE (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 229).

Auf S. 670 ist am Ende von Abschnitt q) einzufügen. — 15. SO_2Cl_2 in absolut ätherischer Lsg. wirkt auf pulvriges Cu nicht. FROMM u. GAUPP (*Ber.* **41**, 3397; *C.-B.* **1908**, II, 1809).

Zu S. 672, Z. 23 v. u. (Nr. 6). — Cu ist schädlich im Magnetstahl. HANNACK (*St. u. Eisen* **28**, (1908) 1237).

Zu S. 672, Z. 14 v. u. (Nr. 6). — Vgl. a. Einw. des W. auf Cu (S. 660 u. Nachtrag). Im übrigen siehe Cu und Fe.

Zu S. 672, Z. 8 v. u. (Nr. 7). — Die Reduktion der Ferrisalze erfolgt [durch kompaktes Cu?] nur bei anhaltendem Kochen in saurer Lsg. ELLIS u. COLLIER (*Chem. N.* **97**, (1908) 121). Wss. $Fe_2(SO_4)_3$ löst beim Rühren (also bei vermehrter Diffusion) sehr viel (z. B. zwölfmal) mehr Cu als in der Ruhe; das Licht hat keinen Einfluß. SCHLUEDERBERG (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 574).

Auf S. 673 ist hinter Nr. 12 einzuschalten. — 12 a. *Kohlenstofftetrachlorid* greift bei Ggw. von Feuchtigkeit an. KONSORTIUM FÜR ELEKTROCHEM. INDUSTRIE (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 1095).

Zu S. 673, Nr. 20. — Kathoden aus Cu bewirken gute Ausbeuten bei der Reduktion von Titani- zu Titanosulfat, wahrscheinlich infolge B. einer Legierung von Cu und H; die Reduktion verläuft zunächst so langsam, daß sie ein etwa 0.3 V. über den Gleichgewichtspotentialen liegendes Kathodenpotential erfordert, dann sehr schnell. DIETHELM u. F. FOERSTER (*Z. physik. Chem.* **62**, 129; *C.-B.* **1908**, I, 2138).

Zu S. 674, Abschnitt t), Z. 4 v. u. bei Nr. 2. — Olivenöl löst fein verteiltes Cu; die Säurezahl wird dabei von 3.24 auf 1.8 herabgesetzt. VAN RIJN (*Pharm. Weekbl.* **45**, (1908) 347).

Zu S. 674, Z. 8 v. u. — Vor „6." einzuschieben: 5a. Cu mit matter Oberfläche löst sich in sehr geringer Menge in *Malzextrakten* und beeinträchtigt die Verzuckerung durch Diastase. LING u. MC LAREN (*J. Instit. Brewing* **14**, 160; *C.-B.* **1908**, II, 546).

Zu S. 675, Z. 8 v. o. — Wasserlösliche Farbstoffe der Anthracenreihe lassen sich mit Kupferpulver als Katalysator darstellen. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS & BRÜNING (*D. R.-P.* 205214 (1908)); FARBENFABRIKEN VORM. FRIEDR. BAYER & CO. (*D. R.-P.* 205442 (1906)).

Zu S. 675, Z. 6 von Abschnitt v). — Aehnlich erhält man aus A. bis 66 % Acetaldehyd, aus Isobutyl- und Amylalkohol bis 50 % Aldehyde. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 203; *C.-B.* **1908**, II, 581). Aus Isobutyldampf wird Aldehyd ziemlich gut gebildet; das frisch reduzierte Cu verliert aber seine katalytischen Eigenschaften schnell; der Zerfall des Aldehyds in CO und Kohlenwasserstoff wird sehr wenig befördert. IPATJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 508; *C.-B.* **1908**, II, 1099). Das Kupferdrahtnetz wird mit Bimsstein, der mit Platin- oder Palladiumschwarz imprägniert ist, bedeckt. An diesem Kontaktzündkörper entzündet sich das 100° warme Gemisch von A. und Luft von selbst und bringt dann das Kupferdrahtnetz zum Glühen. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 796; *C.-B.* **1908**, II, 1499). Ueber technische Apparate zur Darst. von Formaldehyd aus Methylalkohol durch Kupferkontakt vgl. F. KRÜGER (*Z. Apparatenk.* **3**, (1908) 499). Aethyl-, Propyl-, Isobutyl- und Amylalkohol im Gemenge mit Luft oxydieren sich leicht, wenn vorher durch die mit Kupferdrahtnetz und Platinbimsstein (vgl. oben) beschickten Kontaktröhren ein Gemisch von Ae. und Luft geleitet wird. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 799; *C.-B.* **1908**, II, 1500).

Zu S. 675, Z. 10 von Abschnitt v). — In Bimsstein durch Reduktion mit H bei 300° aus $Cu(NO_3)_2$ abgeschiedenes Cu gibt aus Amylalkohol bei 300° den Aldehyd, Amylen und W., in Tonkugeln aus CuO reduziertes Cu nur Amylen. BOUVEAULT (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 117). Die Darst. der Aldehyde aus den Alkoholen erfolgt in einem elektrisch geheizten senkrechten Rohr, das mit feuchtem, in Röhrchen aus Cu-Drahtnetz eingeschlossenem $Cu(OH)_2$ beschickt und sehr langsam (z. B. bei 80 cm Länge und 25 bis 30 mm Durchmesser in 8 Stdn.) auf 300° erhitzt wird. Gesättigte Alkohole mit einem Sdp. über 200° werden unter vermindertem Druck bei 200° bis 250° behandelt. — Sekundäre Alkohole liefern die Ketone. Acyloine geben α-Diketone, β-hydroxylierte Ester β-Ketonsäureester, ungesättigte Alkohole ungesättigte und gesättigte Aldehyde, Geraniol bei 200° unter vermindertem Druck ein Gemisch von a- und b-Citral, Undecylenalkohol nur den Aldehyd. BOUVEAULT (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, 119; *C.-B.* **1908**, I, 1375).

Zu S. 675, Anfang der letzten Zeile von Nr. 1 im Abschnitt v). — Phenyläthylalkohol zerfällt beim Ueberleiten über fein verteiltes Cu bei 300° glatt in H und Phenyläthanal. MAILHE (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 229).

Auf S. 675 ist hinter Nr. 2 im Abschnitt v) einzuschieben. — 2a. *Aether*, der im Gemenge mit Luft auf 100° vorgewärmt ist, oxydiert sich an einem mit Kontaktzündkörpern (vgl. vorher) bedeckten Kupferdrahtnetz zu Acetaldehyd und Formaldehyd. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, (1908) 799).

Auf S. 675 ist hinter Nr. 3 im Abschnitt v) einzuschieben. — 3a. *Anilin* und ähnliche Basen im Gemenge mit Luft werden durch die Kontaktwirkung

von Cu, das zunächst angewärmt werden muß, oxydiert. ORLOFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, 659; *C.-B.* **1908**, II, 1499).

Zu S. 676, Schluß von Abschnitt w). — Bei der partiellen elektrolytischen Reduktion von Polynitrokörpern vergrößert eine Cu-Kathode allein die Reduktionsgeschwindigkeit des Hydroxylaminkörpers nicht, wohl aber bei Ggw. von Vanadinverbindungen im Elektrolyten. H. HOFER u. F. JAKOB (*Ber.* **41**, (1908) 3187). — 8. Cu als Ueberträger befördert die Reduktion von *Indigo* in neutraler oder schwach saurer Lsg. durch Eisen. FARBWERKE VORM. MEISTER LUCIUS u. BRÜNING (*D. R.-P.* 199375 (1907)). — 9. *Pyridin* wird durch Cu, das sich bei der Elektrolyse abscheidet, nicht zu Piperidin reduziert. PINCUSSOHN (*Beiträge z. Kenntn. der Pyridinverbb., Dissert., Berlin* **1897**, 48).

Auf S. 676 ist im Abschnitt x) hinter 2. einzuschalten. — 2a. Cu entschwefelt geschmolzenes Sulfocarbanilid. MERZ u. WEITH (*Z. Chem.* **12**, (1869) 241).

Zu S. 676, Schluß von Abschnitt x). — 3a. Thiosalicylsäure entsteht unter Verwendung von Alkalisulfiden schneller bei Ggw. von Cu oder Cuprisalzen. CASSELLA (*D. R.-P.* 193290 (1906)).

Auf S. 676 ist im Abschnitt y) hinter 1. einzuschalten. — 1a. Trichloräthylen wird bei fünftägigem Erhitzen mit der gleichen Menge W. in Ggw. von Cu zu 0.03 % zers., Tetrachloräthan spaltet ebenso in 14 Tagen 0.3 % HCl, Pentachloräthan 0.4 % HCl ab. CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM-ELEKTRON (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 256).

Auf S. 676 ist im Abschnitt y) an 5. anzuschließen. — Cu kondensiert vereinzelt, CuJ oder Cu im Gemisch mit KJ allgemein aromatische primäre Amine mit Benzolbromid. J. GOLDBERG (*Ber.* **40**, (1907) 4541).

Zu S. 677, Schluß von Abschnitt aa). — Vgl. a. Abschnitt w) (Nachtrag, oben).

J. Allgemeines über Verbindungen und Legierungen. — Zu S. 677, Z. 11 v. u. — Beim Durchgange eines elektrischen Stromes durch Cu und ein anderes Metall entsteht an der Berührungsstelle keine Legierung. RIECKE (*Physikal. Z.* 2, (1901) 639); KINSKY (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 406).

Zu S. 678, Abschnitt b) vor α). — Durchrechnung des Serienspektrums bei RITZ (*Physikal. Z.* **9**, (1908) 521).

Zu S. 679, Z. 3 v. o. — Ueber das Flammenspektrum des $CuCl_2$ bei großer Dispersion vgl. KIEN (*Z. wiss. Phot.* **6**, (1908) 337; *Z. angew. Chem.* 22, (1909) 27).

Zu S. 680, Z. 16 v. o. — Bei zunehmendem Druck (5 bis 203 Atm.) werden zwischen λ 4000 und 4600 alle Linien des Bogenspektrums breiter, nach Rot zu stärker, für die verschiedenen Linien in verschiedenem Betrag und in verschiedener Weise (die Intensitätskurven sind für die scharfen Linien nach dem Violett zu steiler als für die verschwommenen); das Intensitätsmaximum wird nach der größeren Wellenlänge hin verschoben, kontinuierlich und proportional dem Druck, für verschiedene Linien aber verschieden weit, mehr bei den Linien der ersten und zweiten Nebenserie als bei den keiner Serie angehörenden, deren Verschiebungen Funktionen ihrer Wellenlänge sind. Umkehrung erfolgt bei keiner Linie. An Intensität werden von den Nicht-Serien-Linien die verschwommenen verhältnismäßig stärker als die scharfen. Die Linien der ersten und zweiten Nebenserie verschwinden bei etwa 40 Atm. und erscheinen bei stärkerem Druck nicht wieder. DUFFIELD (*Proc. Roy. Soc.* [A] **81**, (1908) 378; *C.-B.* **1909**, I, 265).

Zu S. 680, Abschnitt δ). — Im elektrischen Ofen tritt in H von Linien nur λ 5106 auf, während die Banden bei λλ 4005, 4280, 4499, 4547, 4598, 4649, 4689 erhalten werden. A. S. KING (*Astrophys. J.* **27**, 353; *Sc. Abstr.* [A] **11**, (1908) 503).

Zu S. 680, letzte Zeile. — Statt *Ber.* **11**, (1878) 622) lies **11**, (1878) 919.

Zu S. 681, Z. 15 v. o. — Absorptionsspektrum des Cuprinitrososulfonats bei BALY u. DESCH (*Proc. Chem. Soc.* **24**, (1908) 173; *J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 1747).

Zu S. 681, Z. 4 von Abschnitt c). — Rotationsdispersion komplexer Kupferverbindungen bei H. GROSSMANN u. A. LOEB (*Z. Ver. Zuckerind.* **1908**, 994).

Zu S. 685 bis 686. — In den Abschnitt *Organische Reaktionen* ist alphabetisch nach den Anfangsworten einzuschalten: Aminoverbindungen

entstehen aus Halogenderivaten bei Ggw. von Kupferverbindungen durch Erhitzen mit NH_3 unter Druck. A.-G. für Anilin-Fabr. (*D. R.-P.* 202170 (1907), 204848 (1908), 204951 (1907), 204972 (1908), 205150 (1907), 205415 (1907)). — Esterbildung aus Halogenderivaten der cyklischen Reihe wird durch $CuCl_2$ beschleunigt. Béhal (*Compt. rend.* **147**, (1908) 1478). — Farbstoffe: Braune Schwefelfarbstoffe, die aus aromatischen Dinitrokörpern und Glycerin dargestellt sind, erhalten durch $CuSO_4$ vollere und blumigere Nuance. Chemische Fabrik Griesheim-Elektron (*D. R.-P.* 199979 (1907)). — Leinöl trocknet schneller bei Ggw. von Cuprisalzen. Meister (*Farben-Ztg.* **14**, (1908) 153). — Phenylendiamin (p) wird mit Phenol durch Hypochlorit-Lsg. glatt in Ggw. von Cuprisalzen oxydiert. A.-G. für Anilin-Fabrikation (*D. R.-P.* 204596 (1907)). — Toluol-Chlorierung durch Elektrolyse bei Ggw. von Oettel'scher Lsg.: Schluederberg (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 574). — Zellulose wird besonders leicht und glatt bei Ggw. von $CuSO_4$ acetyliert. Knoll & Co (*D. R.-P.* 203178 (1906)).

Zu S. 686, Anfang des dritten Absatzes von Abschnitt III, a). — Die Wanderungsgeschwindigkeit des $Cu^{··}$ ist kleiner als die der Alkali- und Erdalkalimetalle und des $Mg^{··}$. H. C. Jones u. J. N. Pearce (*Am. Chem. J.* **38**, (1907) 724).

Zu S. 690, Z. 3 v. u. — Zusatz von $Al_2(SO_4)_3$ zum schwefelsauren Elektrolyten verbessert den Nd. an der Kathode. Cowper-Coles (*Engl. P.* 20380 (1906); *Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 523).

Zu S. 691, Ende des Abschnitts „Salpetersäure". — Eine Lsg. von Pyridincuprinitrat gibt bei $D_{qdm} = 0.5$ Amp. unter Steigerung der Temp. und mäßiger Gasentwicklung schwammiges Kupfer. Pincussohn (*Beiträge z. Kenntn. der Pyridinverbb., Dissert., Berlin* **1897**, 48).

Zu S. 691, Z. 12 v. u. — Alkoh. $CuCl_2$-Lsg. ist namentlich zur Abscheidung von Cu auf Al geeignet, das man zuerst kurze Zeit in der Lsg. zur Anode macht. O. Meyer (*Am. P.* 902755; *Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 511).

Zu S. 697, Z. 7 v. o. — In allen Fällen scheidet sich erst Cu ab, das mit den Cuprisalzen unter B. von Cu_2O reagiert. J. Meyer (*Bull. soc. chim. Belg.* **22**, (1908); *Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 12, 65). Vgl. die Kritik von F. Foerster (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 73).

Zu S. 699, Ende des ersten Absatzes. — Ein Wage-Kupfervoltameter gibt Wendler (*Physik. Z.* **9**, (1908) 806) an.

Zu S. 700, Z. 17 von Abschnitt IV, a). — Dem $CuSO_4$ wird bedeutende mycoide Wirksamkeit zugeschrieben, so daß es zur Holzkonservierung dient. Nach Falck (*Pharm. Ztg.* **53**, (1908) 940) wirkt es aber fördernd auf das Wachstum des Hausschwamm-Myceliums, weil es die Konkurrenzorganismen (Schimmelpilze, Bakterien usw.) abtötet.

K. Verwendung des Kupfers und seiner Verbindungen. — Zu S. 703, Z. 8 von Abschnitt b). — Cu darf zu Leitungen für über 250° überhitzten Dampf nicht benutzt werden. C. Bach (*Z. Ver. d. Ing.* **51**, (1907) 1667).

Zu S. 703, Z. 12 von Abschnitt b). — Ueber Verwendung zu Schmelzsicherungen vgl. z. B. A. Schwartz u. W. H. N. James (*J. Inst. El. Eng.* **41**, (1908) 40). S. a. vorher (S. 644).

Zu S. 704, Schluß von Abschnitt c). — $CuSO_4$ wird dem Elektrolyten in Elementen, die mit C als Lösungselektrode und Luft als Depolarisator arbeiten, zugesetzt; es geht in Cu_2SO_4 über und überträgt dann den O der Luft. Jungner (*D. R.-P.* 199250 (1906); *Engl. P.* 15727 (1906)).

Zu S. 704, Z. 18 v. u. — Auger auch *Bull soc. chim.* [4] **1**, (1907) 243.

Zu S. 704, Z. 9 v. u. — Vgl. ferner: Vogt (*Mineralbildung in Schmelzmassen, Christiania* **1892**); Washington (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [3] **48**, (1894) 411).

Zu S. 705, Z. 13 v. u. — Zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten dient eine Fl. aus je 1 Mol. $CuSO_4$ und Zucker, und $2^3/_4$ bis $3^1/_4$ Mol. Kalkpulver, die das Cu nur labil gelöst enthält. Rumm (*D. R.-P.* 198106 (1906)).

Auf S. 706 ist am Anfang von Abschnitt h) einzuschalten. — Cu als Pulver oder Ueberzug dient bei Herst. von Glühfäden aus W für elektrisches Licht. Siemens u. Halske A.-G. (*D. R.-P.* 204616 (1907)). — Leder, auf dem Cu elektrolytisch niedergeschlagen ist, ist härter, widersteht der Einw. von Kalk besser und nutzt sich weniger ab als gewöhnliches. Danilevsky (*Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 274). — Kupferspäne dienen zur Befreiung des Weins von schwefligem Geschmack und vom Geruch nach faulen Eiern. Gimel (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **26**, (1908) 478; *C.-B.* **1909**, I, 1051).

L. Nachweis, Bestimmung und Trennung des Kupfers. I. *Nachweis.* — Zu S. 708, Ende des ersten Absatzes. — Ueber mikrochemische Rkk. vgl. a. SCHOORL (*Z. anal. Chem.* **47**, (1908) 729).

Zu S. 708, Z. 4 v. u. — Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$, die mit HCl angesäuert ist, wird bei 1 : 10000 und 25 % HCl durch H_2S noch deutlich gefällt, bei 1 : 15000 mit 50 % HCl schwach getrübt; bei 1 : 40000 und 50 % HCl erfolgt keine Rk. Fällt man aus konz. Lsg. von kupferhaltigem $FeSO_4$, die durch HCl stark angesäuert ist, das Cu durch H_2S und verdünnt die Lsg., so fällt CuS. REIMSCH (*J. prakt. Chem.* **13**, (1838) 133).

Zu S. 709, Z. 30 v. o. — Jod aktiviert die oxydierende Wrkg. der Cuprisalze auf Lsgg. von Indigo, Brasilin, Aloin und p-Phenylendiamin. SCHAER (*Arch. Pharm.* **239**, (1901) 620). — Stark aktivierend wirkt auch Cyanjodid auf die Oxydation von Indigo, Aloin, Cyanin, Pyrogallol, p-Phenylendiamin und Guajakol durch Cuprisalze, so daß 1 % bis 2 %ige wss.-alkoh. Guajakollösung schon durch $^1/_{50000}$ $CuSO_4$ und besonders $Cu(CO_2H)_2$ rasch und intensiv braun oder rotbraun gefärbt wird. SCHAER.

Zu S. 710, Z. 23 v. o. — Ueber den Nachweis von Tausendsteln von Milligrammen durch das Alkalisalz oder Dialkylaminsalz einer Dialkylthiosulfocarbaminsäure vgl. DELÉPINE (*Bull. soc. chim.* [4] **3**, (1908) 652; *Compt. rend.* **146**, (1908) 981). S. a. Cuprisalze (Nachtrag, S. 1565).

Zu S. 710, Z. 13 v. u. — *Glykokoll* färbt blau. Näheres siehe bei den Cuprisalzen.

Zu S. 710, Z. 7 v. u. — Statt mit Chloroform auszuschütteln, verwendet man anstelle der Lsg. des Guajakharzes in A. eine 1 % bis 2 %ige in Chloroform. PAETZOLD (*Beitr. z. pharmakognost.-chem. Kenntnis des Guajakholzes, Dissert., Strassburg* **1901**).

Zu S. 710, Z. 5 v. u. — Eine Lsg., die $^1/_{10000}$ bis $^1/_{15000}$ Cu enthält, bläut die Lsg. von Guajakharz in A. nicht, wenn Cu als $CuSO_4$ vorhanden ist, deutlich, wenn es als $Cu(CO_2H)_2$ oder $Cu(C_2H_3O_2)_2$ vorliegt. SCHAER (*Arch. Pharm.* **239**, (1901) 616). Die Guajak-Rk. tritt ein durch ein Gemenge von verd. $CuCl_2$-Lsg. und H_2O_2, nicht durch $CuSO_4$ und H_2O_2. ALSBERG (*Arch. exp. Path.* **1908**, *Suppl.*: *Schmiedeberg-Festschr.*, 39; *C.-B.* **1908**, II, 1955).

Zu S. 711, Z. 2 v. o. — p-*Phenylendiamin* (in 0.1 % bis 0.2 %ig. wss. Lsg.) wird durch Cuprisalze braunrot gefärbt bei gleichzeitiger Ggw. sehr kleiner Mengen von HCN, $K_4(Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, KSCN, löslichen Nitroprussiden, Cyanjodid, Methylcyanid, Methylsenföl, J, kolloidalem Pt. SCHAER (*Arch. Pharm.* **239**, (1901) 615). Vgl. a. S. 773.

Zu S. 711, Z. 4 v. o. — Die Oxydation des Pyrogallols durch Cuprisalze wird durch Alkalien begünstigt. SCHLAGDENHAUFFEN (*Union pharm.* **15**, (1874) 3, 37). Die gelblich gefärbte Mischung gleicher Teile der Lsgg. von $CuSO_4$ (1 : 2000) und Pyrogallol (1 %) wird in kurzer Zeit braun durch Alkali, Erdalkali, MgO, Borax, organische Amine und Alkaloide, Brenzkatechin und Hydrochinon. Andere Cuprisalze zeigen das gleiche Verhalten wie $CuSO_4$; $Cu(C_2H_3O_2)_2$ wirkt bereits in größerer Verdünnung. FEDER (*Arch. Pharm.* **242**, (1904) 683).

Zu S. 711, Z. 10 v. o. — *Indigolösung* wird infolge von Oxydation durch Cuprisalze entfärbt. Die Entfärbung tritt schon durch sehr wenig Cuprisalz (weniger als 1 %), namentlich beim Erwärmen, ein, bei Ggw. sehr kleiner Mengen HCN, $K_4Fe(CN)_6$, $K_3Fe(CN)_6$, KSCN, löslichen Nitroprussiden, Cyanjodid, NH_3, H_2O_2, SO_2. SCHAER (*Arch. Pharm.* **239**, (1901) 615). Vgl. a. S. 773.

Zu S. 711, Ende des ersten Absatzes. — *Aloinlösung* wird durch $CuSO_4$ bei Wasserbadtemp. bald kirschrot. Auf 10 bis 20 ccm 1 %ig. alkoh.-wss. Lsg. von Aloin genügen einige Tropfen $^1/_{100}$-Lsg. von $CuSO_4$. In der Kälte färbt auch mehr $CuSO_4$ nur kanariengelb mit einem Stich ins Grünliche. SCHAER (*Arch. Pharm.* **238**, (1900) 46, 280). Rötung erfolgt in der Kälte bei Ggw. von sehr kleinen Mengen löslicher Haloidsalze oder von HCN (oder von durch Essigsäure neutralisierten löslichen Cyaniden). KLUNGE (*Schweiz. Wchschr. Pharm.* **1882**, 497;

1883, 2); HEUBERGER (*Schweiz. Wchschr. Pharm.* **1899**, 506). Aehnlich wirken die löslichen Ferrocyanide, Sulfocyanide, Nitroprusside, Methyl- und Aethylcyanid, Senföle. Setzt man die aktivierenden Stoffe zu 70%, bis 80%ig. Lsg. von Chloralhydrat, die 1/500 bis 1/100 Aloin enthält und überschichtet mit $CuSO_4$-Lsg., so entsteht eine schön kirsch- bis himbeerrote Zone. Schwache $CuSO_4$-Lsg. wirkt besser als starke, die Salze mit schwachen Säuren besser als die mit starken. Die Rk. tritt auch ein mit unl. Cuprisalzen, $Cu(OH)_2$ und CuO. Die Rötung der Aloinlösung durch J wird durch kleine Mengen Cuprisalz erheblich beschleunigt und verstärkt. SCHAER. Die Aloinlösung wird, in der Wärme besonders schnell, himbeerrot bei Ggw. von wenig H_2O_2 neben Cuprisalz. HIRSCHSOHN (*Pharm. C.-H.* **1900**, 63).

Zu S. 711, Z. 7 von Abschnitt g). — Im Filtrierpapier durch die Flammenreaktion. ELBORNE u. C. M. WARREN (*Pharm. J.* [4] **26**, (1908) 692).

Zu S. 711, Z. 2 v. u. im Abschnitt g). — In Leinsamenkuchen und im Mageninhalt. LANDER u. WINTER (*Analyst* **33**, (1908) 450; *C.-B.* **1909**, I, 406).

II. *Quantitative Bestimmung.* — Zu S. 712, Nr. 12, Z. 8. — FAISLIE u. BONE (*Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 12).

Zu S. 713, letzte Zeile von Abschnitt ζ). — Wägung als Cu_2C_2. SCHEIBER (*Ber.* **41**, (1908) 3817).

Zu S. 714, Ende von β). — HEATH (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **25**, (1908) 513; *Z. anorg. Chem.* **59**, (1908) 87).

Auf S. 714 ist zwischen δ, 3. und δ, 4. einzuschieben. — 3a. Mit KJO_3 in Ggw. von überschüssigem HCl nach Fällung als CuSCN. JAMIESON, L. H. LEVY u. WELLS (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 760).

Zu S. 714, Abschnitt δ, 5., Z. 2 v. u. — HAWLEY (*Eng. Min. J.* **86**, (1908) 1155).

Zu S. 715, Z. 4 v. o. — H. THEODOR (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 889); O. KUHN (*ebenda*, 1056).

Zu S. 715, Abschnitt d, 1. — FRISCHER (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1006).

Zu S. 715, Schluß von Abschnitt c). — POZZI-ESCOT (*Bull. Assoc. Chim. Sucr. Dist.* **26**, (1908) 267; *C.-B.* **1909**, I, 401).

III. *Trennungen.* — Zu S. 715, III c), Z. 10. — Aus salpeterweinsaurer Lsg. SCHÜRMANN u. ARNOLD (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 886).

Zu S. 716, Anfang von Z. 1 v. o. — Jodometrisch. HEATH.

Zu S. 716, Abschnitt i). — 10. Durch NH_3. FRISCHER.

IV. *Analyse bestimmter Produkte.* — Zu S. 719, Abschnitt b), Z. 2. — Vergleich der elektrolytischen, Jodid- und Cyanid-Methode bei HOWSON (*Min. Sci. Press* 22. Aug. 1908; *Eng. Min. J.* **87**, (1909) 159).

Zu S. 719, Abschnitt b, 3. — S und As in Pyriten. PARR (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 764).

Zu S. 719, Abschnitt b, 5. — FAIRLIE u. BONE.

Zu S. 719, Abschnitt b), Z. 2 v. u. — Raffinations-Elektrolyt: KANN (*Chem. Eng. Okt.* 1908; *Electrochem. Ind.* **7**, (1909) 85).

Zu S. 719, Ende von Abschnitt b). — 8. *Kupferaschen* nach dem VOLHARD'schen Rhodanverfahren. THEODOR (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1291).

Auf S. 720, Abschnitt d), hinter 3. einfügen. — 3a. *Bleihaltige* Legierungen. GHERARDI (*Rassegna mineraria* **29**, (1908) 251; *Chem. Ztg.* **33**, (1909), *Rep.*, 87).

Zu S. 720, Abschnitt d, 4. — SCHÜRMANN u. ARNOLD (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 886); DINAM (*Monit. scient.* [4] **22**, (1908) II, 600).

Zu S. 720, Abschnitt e), Nr. 1. — Best. von Cu und freier H_2SO_4: PANNAIN (*Gazz. chim. ital.* **38**, I, 352; *Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 1516).

Zu S. 720, Abschnitt e), Nr. 3. — Bestimmung des gesamten und des an $Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ gebundenen Cyans. L. M. GREEN (*Eng. Min. J.* **80**, (1905) 927).

Zu S. 720, Ende von Abschnitt f). — 7. *Zuckerhaltige Präparate.* Cu wird entfernt durch Erhitzen mit $CaCO_3$ und Filtrieren nach dem Erkalten. WEFERS-BETTINK (*Pharm. Weekbl.* **45**, (1908) 599).

Zu S. 721, Z. 14 v. o. — In Gemüsekonserven: G. GRAFF (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* **16**, (1908) 459).

Kupfer und Sauerstoff. B. *Cuprooxyd.* a) *Wasserfreies.* Cu_2O. — Zu S. 724, Z. 3 von Absatz B, a, α). — Als Umhüllung von gediegenem Kupfer. LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 247).

Zu S. 724, Z. 9 von Abschnitt B, a, α). — Zu HAUSMANN zufügen: (*Beitr. z. Hüttenk.*, 17).— Nach Schluß der Zeile einfügen: Vgl. a. KERSTEN (*J. prakt. Chem.* **19**, (1840) 118).

Zu S. 724, Z. 12 von Abschnitt B, a, α). — Auf Kupferstücken, die bei dem großen Hamburger Brande geschmolzen waren. VON LEONHARD (*Hütten-Erzeugn.*, 365).

Zu S. 724, Z. 14 von Abschnitt B, a, α). — Originalquelle zu SAGE ist: *Rozier's Observ. phys.* **1779**.

Zu S. 724, Z. 2 v. u. im Abschnitt B, a, α). — Die Zeile muß heißen: Münzen aus Algier; NÖGGERATH (*Schw.* **43**, (1825) 129) auf römischen Kupferstücken, teilweise unter Malachit; DEMESTE, BUFFON (*Hist. natur. des Minéraux* 3, 56) an einem bei Lyon ausgegrabenen bronzenen Pferdefuß unter Malachit und Azurit; DAUBRÉE (*Géolog expérim.*, 75; *Compt. rend.* **93**, (1881) 572) auf Bronzestücken, die unter W. gelegen hatten.

Auf S. 725 ist hinter Darst. (11) einzufügen. — 11 a. Bringt man CuO in geschmolzenes $CaCl_2$, so entstehen unter lebhafter Entw. von O in der Durchsicht orangerote mkr. Oktaeder, die sich zu Dendriten gruppieren. BOURGEOIS (*Reprod. artif. des minéraux, Paris* **1884**, 54).

Zu S. 725, Darst. (18). — Versetzt man die gemischten Lsgg. von Ferro- und Cuprisalzen mit Seignettesalz-Lsg. und überschüssigem Alkali, so scheidet sich in der Kälte Cu(OH) ab, das beim Kochen zu Cu_2O zerfällt. FRISCHER (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1005).

Zu S. 726, Z. 16 v. o. — Das KOH in der alkal. Cupri-Lsg. kann ersetzt werden durch $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, MgO, Borax, Na_2CO_3, Piperidin, Trimethylamin, Coniin, Nikotin. SCHAER (*Z. anal. Chem.* **42**, (1903) 1). Bei Ersatz durch $CaCO_3$, Atropin, Brucin, Belladonnin, Cocain, Morphin, Veratrin tritt nach 1 ½ stündigem Kochen schwache Abscheidung von Cu_2O auf; ziemlich intensive Reduktion bewirkt der Ersatz des NaOH durch organische Basen, wie Aethylamin, Diäthylamin, Dimethylamin, Cholin, Neurin; der durch Chinin, Akonitin, Papaverin, Thebain, Aspidospermin ist wirkungslos. E. FEDER (*Arch. Pharm.* **242**, (1904) 699).

Zu S. 726, Z. 26 v. o. — Das durch reduzierende Zucker gefällte Cu_2O ist nach dem Trocknen im Wasserbade noch etwas wasserhaltig. ZERBAN u. NAQUIN (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1456).

Zu S. 726, Darst. (23). — FEHLING'sche Lsg. kann schon 1 Stde. nach der Darst. Cu_2O abscheiden, wenn man erhitzt und dann mit nicht oxydierbaren Säuren ansäuert. ROSENTHALER (*Arch. Pharm.* **241**, (1903) 241). Auch eine mit Seignettesalz versetzte $CuSO_4$-Lsg. setzte nach 3 Wochen schwach, aber deutlich Cu_2O ab. E. FEDER (*Arch. Pharm.* **242**, (1904) 699).

Zu S. 726, Darst. (26). — Man elektrolysiert eine Lsg. von 30 g NaOH, 60 g Seignettesalz und 25 g $CuSO_4,5H_2O$ in 500 ccm W. zwischen einer 1 qdm großen Kathode aus Pt und zwei je 2 cm entfernten Kupferspitzen (von einigen qmm Oberfläche) als Anoden mit einem kleinen Bunsenelemente. Das Platinblech wird gelb, braun, purpurn, blau, zuletzt nur noch blaßgrün und blaßrot. Oder man bedeckt verkupfertes Stanniol durch Elektrolyse in NaOH, D. 1.035, mit H und stellt es in die alkal. Lsg. von $CuSO_4$. Das Blech wird dann allmählich goldgelb, rot, blau, fast weiß, grünlich-gelb und wieder goldgelb. Zur Erzielung einer dickeren Schicht wird das Beladen mit H wiederholt. WERNICKE (*Pogg.* **139**, (1870) 139).

Auf S. 728 ist hinter Darst. (44) einzuschieben. — 44a. Aus $5CuO,As_2O_3$ durch Erhitzen der Lsg. in konz. Alkalilauge über 30° (darunter entsteht CuOH) als ziegel- oder purpurrotes Pulver (wohl je nach dem Gehalt an H_2O) oder durch Erwärmen mit der Lsg. von As_2O_3 in starkem wss. NaOH. REICHARD (*Chem. Ztg.* **26**, (1902) 1142).

Zu S. 729, Z. 3 v. o. — Schmp. 1162°. CUSSAK (*Proc. Ir. Acad.* [3] 4, 399; *N. Jahrb. Miner.* **1899**, I, 196).

Zu S. 729, Z. 6 v. o. — Rotkupfererz kann durch CO_2 zu Cu reduziert werden. BRAUNS (*Chem. Min.* **1896**, 408). Nicht einmal frisch gefälltes CuOH gibt die Rk. RAIKOW (*Chem. Ztg.* **31**, (1907) 142).

Zu S. 729, Abschnitt δ), Zeile 3. — Fl. NH_3 wirkt etwas. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140).

Zu S. 730, Z. 8 v. o. — Hinter PROUST einzuschalten: Auch bei der Autoxydation von Cu_2O in Ggw. von verd. H_2SO_4 bildet sich Cu, das bei Ausschluß von O als solches fein verteilt zurückbleibt. EHRENFELD (*Z. anorg. Chem.* **60**, (1908) 208).

Zu S. 730, Z. 6 des Abschnitts 2. — Dissoziationstemperatur 1800°. W. BILTZ (*Ges. Wiss. Götting.* **1908**; *C.-B.* **1909**, I, 488). Festes Cu_2O ist beim Erhitzen in der Luft nur zwischen 1025° und 1070° beständig (vgl. a. CuO, Nachtrag), H. W. FOOTE u. E. K. SMITH (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1344; *C.-B.* **1908**, II, 1496); ist unter 1025° nicht beständig und geht wahrscheinlich schon bei 750° ziemlich schnell in CuO über. WALDEN (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, 1350; *C.-B.* **1908**, II, 1497).

Zu S. 730, Z. 20 v. u. — Die Reduktion durch Alkoholdampf erfolgt bei 350° schnell; das fein verteilte Cu spaltet dann den A. in H und Aldehyd. SABATIER u. MAILHE (*Compt. rend.* **147**, (1908) 17). Wirkt katalytisch auf Isobutylalkohol-Dampf ähnlich wie Cu. IPATJEFF (*J. russ. phys. Ges.* **40**, (1908) 508). (Siehe S. 1557.)

Zu S. 731, Z. 1 v. o., hinter STAHL u. KOCH. — Das entstehende magnetische Prod. ist nicht Fe_3O_4, sondern $CuFe_2O_4$ [s. a. dieses (S. 1333)], das bei 750° unter Zerfall von Cu_2O in CuO und O gebildet wird. WALDEN.

b) *Kolloidales.* — Zu S. 732, Ende von Abschnitt b). — 4. Entsteht als Zwischenprodukt auch bei der Darst. des Kupferhydrosols nach GUTBIER u. HOFMEIER, sowie nach LOTTERMOSER (vgl. S. 632).

c) CuOH. *Cuprohydroxyd.* — Zu S. 733, Z. 8 v. o. — Hinter KFl einzuschalten: aus allen Lsgg. durch Alkaliferropyrophosphate (Nachtrag, S. 1566).

Zu S. 733, Z. 19 v. o. — Vor MANCHOL ist einzuschalten: WINKLER (*Z. anal. Chem.* **28**, (1889) 272).

Hinter den ersten Absatz von S. 733 ist einzuschalten:

c¹) *Kolloidales Cuprohydroxyd.* — Trägt man allmählich wss. $CuSO_4$ in Alkaliferropyrophosphat-Lsg. ein, so löst sich der anfangs entstehende Nd. (vgl. Cuprisalze) schnell wieder, und es entsteht eine kolloidale Lsg. von CuOH. Sie ist im durchfallenden Lichte gelb, im auffallenden grün und wird durch überschüssiges $CuSO_4$ gefällt. PASCAL (*Compt. rend.* **146**, 862; *C.-B.* **1908**, I, 2083).

D. *Cuprioxyd.* a) *Wasserfreies.* CuO. — Zu S. 736, Z. 5 v. u. — Wurden auf einem Kupferstück gefunden, das mehrere Tage im Kalkofen in einer Thonmasse erhitzt worden war. HÄNLE (*Ber. Vers. d. Naturf., Freiburg* 1838).

Zu S. 738, Z. 13 v. o. — Bei sehr heller Rotglut entweicht ein Teil des okkludierten Gases. Unter 850° hat die Zeit des Glühens keinen wesentlichen Einfluß auf die Menge des okkludierten Gases; über 850° kann das Gas durch sehr langes Glühen fast vollständig ausgetrieben werden. TH. W. RICHARDS (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 710).

Zu S. 739, am Schluß. — Dielektrizitätskonstante 18.10. THWING (*Z. physik. Chem.* **14**, (1894) 292).

Zu S. 740, Anfang von Z. 1. — Die Elektronenemission des glühenden CuO ist sehr klein. JENTZSCH (*Ann. Phys.* [4] 27, (1908) 129).

Auf S. 740 ist zwischen dem ersten und dem zweiten Absatz einzuschalten. — Verbindet man zwei aus pulvrigem CuO gepreßte Pastillen metallisch und hält die eine auf Zimmertemperatur, die andere auf 100°, so geht ein Thermostrom in der Richtung des Temperaturgefälles. JLJEFF (*J. russ. phys. Ges., Physik. Teil* **40**, 220; *C.-B.* **1908**, II, 1407).

Zu S. 740, Z. 12 v. o. — Potential, (bezogen auf die n. H-Elektrode) in alkal. Lsg. 0.74 V., in neutraler Lsg. 0.72 Volt. R. Lorenz (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 782).

Zu S. 740, Z. 6 des Abschnitts δ). — CuO wird von fl. HJ schnell zu CuJ unter Abscheidung von J gelöst. Norris u. Cottrell (*Am. Chem. J.* **18**, (1896) 101).

Zu S. 740, Z. 18 des Abschnitts δ). — Fl. NH_3 wirkt etwas. Gore (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140); E. C. Franklin u. Kraus (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 827).

Zu S. 741, Z. 10 des Abschnitts 2. — Dissoziationstemperatur 1110°. W. Biltz. Erhitzt man bei 1020°, bis die Hälfte des O fortgegangen ist, so erhält man reines Cu_2O. Oxydiert man wieder, dissoziiert und fährt so fort, so erhält man nicht mehr denselben Gleichgewichtsdruck, da offenbar feste Lsgg. von CuO und Cu_2O entstehen. L. Wöhler u. Frey (*Z. Elektrochem.* **15**, (1909) 34).

Zu S. 741, Ende von Abschnitt 2. — Ueber 1025° ist nur noch Cu_2O beständig; das feste bleibt es bis etwa 1070°. Dissoziationsdrucke im einzelnen:

bei	900	950	1000	1010	1020	1030	1040	1050°
	15.8	37.5	99	121	143	171	204	239 mm Hg

Foote u. E. K. Smith. — Um Tenorit entsteht unmittelbar vor dem Schmelzen ein Hof, der sich bei wachsender Temp. vergrößert. Cussak.

Zu S. 742, Z. 19 v. o. — Al reduziert heftig. Vgl. Darst. des Cu (Nachtrag S. 1550).

Zu S. 742, Z. 20 v. o. — Brennt bei der Thermit-Rk. mit Si verhältnismäßig langsam ab. H. Goldschmidt (*Z. Elektrochem.* **14**, (1908) 559).

Zu S. 742, Z. 29 v. o. — Alkoholdampf verhält sich wie gegen Cu_2O (s. oben).

Zu S. 742, Z. 2 v. u. — Der N des Cyanstickstofftitan (in Lsg., Suspension oder Schmelze) wird bei gelindem Erwärmen in NH_3 übergeführt. Badische Anilin u. Soda-Fabrik (*D. R.-P.* 202563 (1907)).

Zu S. 744, Z. 8 v. o. — CuO greift beim Schmelzen Quarzröhren sehr schnell an. Rosenhaim (*Electrochem. Ind.* **6**, (1908) 329).

Zu S. 744, Z. 21 v. o. — W_2WS_4-Lsg. gibt CuS unter B. von K_2WO_4. Berzelius.

Zu S. 744, Schluß von Abschnitt 5. — Isoborneol wird, namentlich in Ggw. von Basen, zu Campher oxydiert. Dr. Schmitz u. Co. (*D. R.-P.* 203792 (1907)).

Zu S. 745, Z. 6 v. o. — Im Gemenge mit Cu zur Ueberführung des CO, der Kohlenwasserstoffe usw. der Verbrennungsgase in CO_2, das absorbiert wird, so daß nach Bindung des O durch Cu reiner N entsteht. A. Frank u. N. Caro (*D. R.-P.* 204882 (1907)).

Zu S. 745, Z. 9 v. o. — Als Zusatz zu Chloratsprengstoffen. Himalaya (*Engl. P.* 20231 (1907)).

c) *Wasserhaltiges. Cuprihydroxyd.* — Zu S. 746, Z. 4 v. u. — Ueber die B. von Hydroxyden beim Erhitzen von $CuCl_2$-Lsg. im Bombenrohr vgl. H. W. Fischer unter $CuCl_2,2H_2O$ (Nachtrag, S. 1579).

ζ) $Cu(OH)_2$. — Zu S. 747, letzte Zeile. — Hinter NaOH-Lsg. ist einzufügen: (vgl. a. S. 773).

Zu S. 748, Z. 6 v. o. — Man gießt wss. $Cu(NO_3)_2$ (auch andere l. Salze, die Karbonate und basischen Nitrate sind verwendbar) in stark verd. KOH, verteilt den Nd. in sehr viel sd. W., filtriert und wäscht. Proust (*Ann. Chim.* **32**, (1800) 40).

Zu S. 748, Z. 5 v. u. — KOH fällt die unter Luftzutritt hergestellte Lsg. von Cu in wss. NH_3 äußerst langsam. E. A. SCHNEIDER (*Am. Chem. J.* 9, (1887) 271).

Zu S. 750, Z. 3 v. o. — Wird unter W., namentlich im Sonnenlichte, geschwärzt; verliert beim Erhitzen in fein verteiltem Zustande zunächst Konstitutionswasser und wird farblos, dann grün und endlich (bei einer Temp. über 100°, bei der Papier noch nicht verbrennt) schwarz. PROUST.

Zu S. 751, Anfang von Z. 2 v. o. — Außer in KOH in konz. wss. K_2CO_3 löslich. PROUST.

Zu S. 751, Z. 19 v. o. — Vgl. a. J. LÖWE (*Z. anal. Chem.* 10, (1871) 452). Die Lsg. in NaOH und Glycerin liefert lasurblaue Täfelchen von $NaCuC_3H_5O_3,3H_2O$ (das bei 100° in der Luftleere in $2NaCuC_3H_5O_3,3H_2O$ übergeht), bei Ggw. von A. lasurblaue Nadeln von $2NaCuC_3H_5O_3,C_2H_6O,9H_2O$. BULLNHEIMER (*Ber.* 31, (1898) 1455). Auch l. in LiOH unter B. der Verb. $LiCuC_3H_5O_3,6H_2O$. BULLNHEIMER.

Zu S. 751, Z. 3 vom zweiten Absatz. — Geht beim Verreiben mit NH_4Cl und etwas W. in basisches Chlorid über. PROUST.

Zu S. 752, Z. 21 v. o. — CO_2 führt das in W. verteilte $Cu(OH)_2$ in Malachit über. PROUST.

Zu S. 752, Z. 23 v. u. — Hinter „basischer Salze“ einfügen: (vgl. a. PROUST).

Zu S. 752, Z. 1 v. u. — Guajaktinktur wird fast augenblicklich blau, hellgelbe Aloin-Lsg. braunrot, tiefblaue Indigolösung wird in kurzer Zeit entfärbt, Pyrogallollösung sofort braun, Hydrochinonlösung schnell gelb. Brenzkatechin löst nicht unbeträchtliche Mengen $Cu(OH)_2$ mit zunächst grüner Farbe. E. FEDER (*Arch. Pharm.* 242, (1904) 684).

Zu S. 753, Z. 1. v. o. — L. in der Mischung der wss. Lsg. von Biuret und der alkoh. von Veratrin zu einer tiefblauen Fl., aus der Biuretcuprioxydveratrin nur neben $Cu(OH)_2$ abzuscheiden ist. E. FEDER (*Arch. Pharm.* 242, (1904) 703).

e) *Cuprisalze.* — Zu S. 753, zwischen Z. 2 und 1 v. u. — Das Cuprithiosulfokarbamat ist bemerkenswert indifferent gegen die gewöhnlichen Reagentien; auch seine Leitfähigkeit in Benzol ist gleich Null. DELÉPINE (*Compt. rend.* 146, (1908) 981; *Bull. soc. chim.* [4] 3/4, (1908) 652).

Zu S. 754, Z. 15 v. o. — Wss. Lsgg. werden so gut wie sicher Cupritetraquokomplexe enthalten. HANTZSCH u. ROBERTSON (*Ber.* 41, (1908) 4338).

Zu S. 754, Z. 9 v. u. — Die Hydrolyse von $CuSO_4$ läßt sich durch B. zweier verschieden schnell wandernder Schichten in 5 bis 10%ig. Gelatine sichtbar machen, die mit schwach basischer Lsg. von Phenolphtalein versetzt ist, und über die wss. $CuSO_4$ geschichtet wird. VANZETTI (*Gazz. chim. ital.* 38, (1908), II, 98).

Zu S. 757, Z. 3 v. o. — Die spez. Drehung für verschiedene Konzentration von $CuSO_4,5H_2O$ und $CuCl_2,2H_2O$ liegt nicht auf der Geraden, die im Koordinatensystem das spez. Brechungsvermögen des reinen Lösungsmittels mit dem des reinen gelösten Stoffes verbindet. GETMAN u. F. B. WILSON (*Am. Chem. J.* 40, (1908) 468). — *Fluoreszenz* ist (im Aluminiumfunken) nicht vorhanden. STARK u. STEUBING (*Physikal. Z.* 9, (1908) 661).

Zu S. 757, Z. 10 v. o. — Wird die magnetische Empfindlichkeit des W. $= -7.5 \times 10^{-7}$, die des luftleeren Raums $= 0$ gesetzt, so ist bei 10.9 g paramagnetischem Cu in 1 l die von $CuSO_4$ -4.7×10^{-7}, bei Zusatz von NH_3 -6.16×10^{-7}, von Glycerin -5.87×10^{-7}. PASCAL (*Compt. rend.* 147, (1908) 243).

Zu S. 757, Schluß des ersten Absatzes von Abschnitt 11. — CO reduziert FEHLING'sche Lsg. zu Cu_2O. KIPPENBERGER (*Arch. Pharm.* 238, (1900) 86).

Zu S. 758, Z. 2 v. o. — Vgl. a. TISSIER (*Compt. rend.* 41, 362; *J. B.* 1855, 272).

Zu S. 760, Z. 4 v. o. — In schwach saurer Cuprisalz-Lsg. unter Entw. von Wasserstoff. ROUSSIER (*J. Pharm.* [4] 3, (1866) 413).

Zu S. 762, Z. 13 v. u. — Vgl. a. K. SCHRÖDER (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 907).

Zu S. 762, letzte Zeile. — Nicht nur alkal., sondern auch neutrale und saure Lsgg. der Cuprisalze werden durch Alkaliferropyrophosphate reduziert. Es fällt zunächst gelbes CuOH, das später braungrün wird durch Verunreinigung mit Cu und seinen Ferro- und Ferripyrophosphaten. Bei 100° verkupfern sich zuweilen die Glasgefäße. Bei Ggw. von KJ oder KBr fällt CuJ oder CuBr. PASCAL (*Compt. rend.* **146**, 862; *C.-B.* **1908**, I, 2083). Vgl. a. kolloidales CuOH (S. 1563).

Zu S. 763, Ende des ersten Absatzes. — In einer mit HCl versetzten Lsg. ist die Rk. umkehrbar und dem Massenwirkungsgesetz unterworfen. K. SCHRÖDER (*Z. öffentl. Chem.* 14, (1908) 477). — $CuSO_4$ überträgt bei der Oxydation von Ferrosalzen nur den O der Luft, so daß man mit wenig $CuSO_4$ beliebig viel $FeSO_4$ oxydieren kann. FISCHER (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 1005).

Zu S. 765, Ende des zweiten Absatzes. — Auch in Aceton gelöstes $SnCl_2$ reduziert $CuCl_2$ und $CuBr_2$ zu den Cuprosalzen. E. VOGT (*Verhalten von $CoCl_2$ $HgCl_2$ und $SnCl_2$ in Aceton, Dissert., Giessen* **1903**, 32).

Zu S. 767, Z. 2 des letzten Absatzes. — Hoch erhitzter starker Formaldehyd reduziert FEHLING'sche Lsg. zu Cu (vgl. Cu-Spiegel, Nachtr. S. 1551). NEOGI.

Zu S. 768, Schluß des zweiten Absatzes. — Die Reduktion durch Chloroform und Chloralhydrat ist eine Folge des sich bildenden CO (vgl. oben), nicht von entstehender Ameisensäure. KIPPENBERGER.

Zu S. 768, Z. 14 v. u. — Eine Lsg. von 1 T. $CuSO_4,5H_2O$ in 400000 T. W. bläut erst nach einiger Zeit 2%ig. alkoh. Guajaktinktur oder 1%ige Lsg. der Guajakonsäure in Chloroform deutlich. Die Oxydation wird stark beschleunigt durch Spuren sehr verd. Lsgg. von KOH, NaOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, durch wenig MgO, Borax (alkal. reagierende Salze) und durch Alkaloide, besonders durch Atropin, Morphin, Veratrin, Cocain, Codein, Chinin, Cinchonidin. FEDER (*Arch. Pharm.* **242**, (1904) 681).

Zu S. 768, Z. 11 v. u. — Für die Bläuung der Guajaktinktur ist die B. von W. notwendig. CARLSON (*Z. physiol. Chem.* 55, (1908) 260).

Zu S. 768, Z. 8 v. u. — Gleiche Vol. (0.5%ig. wss. mit 10% A. versetzter) Lsg. von Aloin und von $CuSO_4$ (1 : 5000) werden durch sehr wenig Alkali oder Alkaloid schnell rot. Coffein, Antipyrin und andere neutral reagierende Körper sind ohne Einfluß. FEDER.

Zu S. 768, Z. 2 v. u. — Ameisensäure reduziert verd. FEHLING'sche Lsg., REPITON; wahrscheinl. infolge der Neutralisation des freien Alkalis. MERL (*Z. Unters. Nahr.-Genussm.* **16**, 385; *C.-B.* **1908**, II, 729, 1639). Formiate reduzieren FEHLING'sche Lsg. nicht beim Erhitzen über freier Flamme im Reagensrohr oder im Wasserbade im Druckfläschchen. KIPPENBERGER (*Arch. Pharm.* 238, (1900) 86).

Auf S. 769, Z. 4 des letzten Absatzes, ist hinter VIGNON einzufügen. — aber schwach, DITZ (*J. prakt. Chem.* [2] **78**, 343; *C.-B.* **1908**, II, 2001).

Zu S. 769, Z. 16 v. u. — Hydrozellulose reduziert FEHLING'sche Lösung. BÜTTNER u. J. NEUMANN (*Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 2609).

Zu S. 770, Z. 4 des letzten Absatzes. — Die Reduktionskraft von d-Galaktose verhält sich zu der von d-Glukose wie 84.8 : 100, die eines Gemenges gleicher Teile von d-Glukose und d-Galaktose zu der von Glukose wie 91.7 : 100. SHIMIDZU (*Biochem. Z.* **13**, (1908) 243; *Chem. Ztg.* **32**, (1908), *Rep.*, 590).

Zu S. 771, Z. 20 v. o. — Eine Lsg. mit 12 g Glykokoll, 6 g $Cu(OH)_2$ und 50 g K_2CO_3 in 1 l wird in der Kälte nur von freier Lävulose (in 12 Stdn.), von keiner einzigen anderen Zuckerart gefällt. PIERAERTS.

Zu S. 772, Z. 9 des zweiten Absatzes. — Milchzucker reduziert ammoniakalische Cuprilösung je nach den Bedingungen des Vers. verschieden stark; für quantitative Bestt. ist er zu invertieren. SHIMIDZU.

Zu S. 772, Z. 7 vom vorletzten Absatz. — Die Fällbarkeit des Traubenzuckers durch ein Gemisch von $CuSO_4$ und NaOH ist praktisch anwendbar, die anderer Zuckerarten nicht empfehlenswert. YOSHIMOTO (*Z. physiol. Chem.* 56, 425; *C.-B.* **1908**, II, 1097).

Zu S. 773, Z. 1 v. o. — Die aus Perseit gewonnene Perseulose reduziert FEHLING'sche Lsg. weniger stark als Glukose, stärker als Sorbose. BERTRAND (*Compt. rend.* **147**, (1908) 202).

Zu S. 773, Z. 5 des zweiten Absatzes. — Es wirken auch aktivierend HCN, organische Cyanide und Sulfocyanide; in einzelnen Fällen $K_4Fe(CN)_6$ und besonders $K_3Fe(CN)_6$, lösliche Nitroprusside; ferner Jod. SCHAER (*Arch. Pharm.* 239, (1901) 615).

Zu S. 773, Ende des zweiten Absatzes. — Die oxydierende Wrkg. von Cuprisalzen auf wss. Lsg. von Indigokarmin wird aktiviert durch sehr wenig NH_3, SCHAER (*Z. analyt. Chem.* 13, (1874) 1); auch durch Alkalien, organische Amine, Cholin, Piperidin und Alkaloide (besonders Atropin, Cocain, Codein, Morphin, Veratrin). FEDER. Vgl. a. S. 710, 768 und die Nachträge dazu.

Zu S. 773, Z. 2 des vorletzten Absatzes. — Hinter „Aetzalkalien" ist einzufügen: (vgl. a. $Cu(OH)_2$).

Zu 776, Z. 3 des dritten Absatzes. — Vgl. a. TROEGER u. MEINE (*Arch. Pharm.* 238, (1900) 307).

Zu S. 779, hinter Z. 9 v. u. — CaO,Al_2O_3 oder $3CaO,Al_2O_3$ gibt Ndd. in wss. $Cu(NO_3)_2$, $CuSO_4$ oder $CuCl_2$. REBUFFAT (*Atti Napoli* **1896**, 280; *Z. anorg. Chem.* 17, (1898) 149).

Zu S. 780, Z. 5 v. o. — Die Titration von Fe wird durch Ggw. von Cu nicht beeinflußt. KINDER (*St. u. Eisen* 28, (1908) 508).

Zu S. 780, Anfang von Abschnitt 21. — Alkaloide und andere Pflanzenbasen fällen $Cu(OH)_2$. FEDER (*Arch. Pharm.* 242, (1904) 684). Alkaloide (wie wss. Lsg. von Tropacocain) färben wss. $CuSO_4$ häufig grün; die grüne Farbe des Trockenrückstandes verschwindet bei Zufügen von W., kehrt aber beim Verdunsten wieder, stärkere Wärme zers.; mit Cocain ist die Färbung weniger stark und tritt langsamer ein. REICHARD (*Pharm. C.-H.* 49, 337; *C.-B.* **1908**, I, 2211).

Zu S. 781, Ende von Abschnitt 22. — Der gelbe Nd., den Alkalixanthogenate in Lsgg. von Cuprisalzen erzeugen, ist (neben Dixanthogen) Cuproxanthogenat; Cuprixanthogenat entsteht nicht; der anfänglich gebildete dunkle Nd. ist vielmehr der Hauptsache nach Cuprithiokarbonat, das durch allmähliche Zers. des Xanthogenats durch Alkalihydroxyd entsteht. RAGG (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 679). — Alkalidialkylthiosulfokarbamat (vgl. vorher) in sehr verd. Lsg. gibt eine kräftige braungelbe Färbung. Bei Ggw. anderer Metalle wird mit Ae. und dann mit Bzl. ausgeschüttelt. DELÉPINE.

Zu S. 782, Z. 10 v. o. — Die Biuretreaktion kommt allen Verbb. zu, die zwei $CONH_2$-Gruppen an einem C- oder einem N-At. oder direkt miteinander verbunden besitzen. SCHIFF (*Ann.* 299, (1897) 236). Nimmt man statt Biuret Malonamid oder Oxamid, so läßt sich NaOH durch $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ und Veratrin, nicht durch Atropin ersetzen. E. FEDER (*Arch. Pharm.* 242, (1904) 702). Die rote durch Biuret erhaltene Lsg. wird durch Traubenzucker, Milchzucker, Aldehyde, Verbb. mit der sekundären alkoh. Gruppe CHOH (Rohrzucker, Mannit, Quercit, Glycerin) erst blauviolett, dann nach und nach farblos, schließlich trübe unter Abscheidung von Cu_2O. Die farblose Fl. wird durch H_2O_2 wieder blauviolett. Methyl-, Aethyl- und tertiärer Amylalkohol verändern nicht. E. FEDER.

Zu S. 782, Z. 18 v. o. — Näheres siehe S. 1047 und Nachtrag.

Zu S. 782, Z. 21 v. o. — In Lsg. fällt Harnstoff $Cu(C_2H_3O_2)_2$ nicht. SCHEITZ, MARSH u. GEUTHER (*Jenaische Z.* 4, (1868) 1; *Z. Chem.* [2] 4, (1868) 305).

Zu S. 783, Z. 31 v. o. — Zu BONAMARTINI u. LOMBARDI zuzufügen: (*Z. physiol. Chem.* 58, (1908) 165).

Zu S. 783, Z. 24 v. u. — Ueber Anwendung von Cuprisalzen zum Abbau von Eiweißkörpern vgl. F. HOFMEISTER (*Arch. exp. Path.* **1908**, *Supplem.*: *Schmiedeberg-Festschr.*, 273; *C.-B.* **1908**, II, 1935).

Zu S. 784, Z. 32 v. o. — Laguncurin, die gelbe Substanz der weißen Mangrove, gibt eine hell olivengrüne Färbung. NIERENSTEIN u. WEBSTER (*Quart. J. Inst. Comm. Research in the Tropics* **3**, Nr. 6; *Collegium* **1908**, 161; *C.-B.* **1908**, II, 80).

Zu S. 785, Z. 11 v. o. — Alle Cupriverbindungen sind in allen Lsgg. in wss. und in alkoh. NH_3 optisch identisch und enthalten als Chromophor ausschließlich den Komplex $Cu(NH_3)_4$. Sie werden durch Aenderungen der Temp., des Dissoziationsgrades und des Lösungsmittels nicht merklich geändert, wenn nicht der Komplex ein anderer wird. HANTZSCH u. ROBERTSON (*Ber.* **41**, (1908) 4339).

Zu S. 785, Z. 22 v. o. — Ueber die Löslichkeit in fl. NH_3 vgl. a. GORE (*Proc. Roy. Soc.* **21**, (1873) 140); FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* **20**, (1898) 827); ferner die einzelnen Verbb.

Zu S. 785, Abschnitt Glycerin. — Vgl. a. Cu und C (Nachträge, S. 1590).

Zu S. 786, Z. 16 v. o. — Alle Cuprisalze werden in genügend überschüssigem wss. Pyridin optisch identisch; der Komplex ist unbeständiger als $Cu(NH_3)_4$ und enthält 3 oder bei $Cu(C_2H_3O_2)_2$ 2 Mol. Pyridin. HANTZSCH u. ROBERTSON.

F. *Kupferperoxyd.* — Zu S. 788, Z. 2 v. o. vor (1). — Bringt man fein verteiltes Cu mit H_2O_2 zusammen, so verstreicht einige Zeit, bis sich O entwickelt. Während dieser Zeit wird das Cu, wohl durch B. von Peroxyd, schwarz. KASTLE u. CLARK (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 526).

Kupfer und Stickstoff. A, b). *Cupronitrid.* — Zu S. 790, Z. 5 v. u. — 3. Man fügt KNH_2 zu der Lsg. von $Cu(NO_3)_2$ in fl. NH_3, bis die blaue Farbe fast verschwunden ist (wobei auf 3 At. Cu 1 At. N frei wird), wäscht den sich schnell setzenden olivengrünen Nd., der vielleicht $CuNH_2$ oder Cu_2NH ist, und trocknet in der Luftleere bei 160° bis 230°, bis kein NH_3 mehr abgegeben wird. Bei gewöhnlicher Temp. erhält man keine bestimmte Verb. Gef. 89.24 und 90.60% Cu, 8.00% und 7.90% Stickstoff. F. F. FITZGERALD (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 657).

Zu S. 790, Z. 3 v. u. — Schwarze amorphe Masse. FITZGERALD.

Zu S. 791, Z. 5 v. o. — Explodiert leicht beim Erhitzen an der Luft, verträgt beträchtliche Temperaturerhöhung in der Luftleere. FITZGERALD.

Zu S. 791, Z. 7 v. o. — W. zers. unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. FITZGERALD.

Zu S. 791, Z. 12 v. o. — H_2SO_4 verwandelt in äquivalente Mengen von $CuSO_4$ und Cu. Vollkommen l. in HCl farblos. FITZGERALD.

Zu S. 791, Analysen-Tabelle:

		FITZGERALD.			
		1.	2.	3.	4.
Cu	93.14	93.2	92.4	93.2	93.20
N	6.86	7.2	6.6	7.2	6.87
Cu_3N	100.00	100.4	99.0	100.4	100.07

Probe 1. und 4. war bei der Darst. auf 160°, Probe 2. auf 220°, Probe 3. auf 230° erhitzt worden. FITZGERALD.

Auf S. 792 ist vor Verb. B. einzuschieben:

A[1]. *Cuproamid.* $CuNH_2$(?). — Der bei der Einw. von KNH_2 auf $Cu(NO_3)_2,4NH_3$ (vgl. vorher Cu_3N) entstehende, beim Waschen beständige olivengrüne Nd. ist vielleicht diese Verb. L. in überschüssigem KNH_2. FITZGERALD.

C. *Cuprooxyd-Ammoniak.* — Zu S. 792, Abschnitt C (3). — Man fügt zu ammoniakalischer Cuprisalz-Lsg. allmählich Ferrosalz-Lsg., bis die Fl. farblos geworden ist. FRISCHER (*Chem. Ztg.* **32**, (1908) 1005).

D. *Cuprioxyd-Ammoniake.* — Zu S. 792, Ende des vorletzten Absatzes. — Das Vorhandensein dieses Kolloids erklärt die früher erhaltenen Ergebnisse. Bonsdorff (*Ber.* **41**, (1908) 4332, Anm.). Untersuchungen mit dem Spektralphotometer ergeben für die nicht isolierbare Kupferammoniakbase die Zus. $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$. Hantzsch u. Robertson (*Ber.* **41**, (1908) 4332).

Zu S. 793, Z. 14 v. u. — Die nach (1) erhaltene Lsg. emulsioniert Baumwolle, die nach (3) gewonnene nicht. Guyard (*Monit. scient.* [3] **11**, (1883) 1029).

Zu S. 794, Z. 20 v. o. — Das Koagulieren durch NaOH erfolgt in Ggw. von Glukose, Saccharose, Laktose, Glycerin, wodurch wesentlich kupferärmere Gebilde entstehen. Ver. Glanzstoff-Fabriken (*D. R.-P.* 208472 (1907); *Engl. P.* 27707 (1907)). Wirksamer als Lsgg. von NaOH, NaCl, Na_2CO_3 sind mit $Ca(OH)_2$ versetzte Alkalichloridbäder. Ph. Friedrich (*D. R.-P.* 206883 (1907)). Ueber die Herst. von Blättern, Bändern oder Häutchen aus Lsgg. von Zellulose in Cuprioxyd-Ammoniak vgl. Crumière (*D. R.-P.* 201915 (1907)).

Zu S. 794, Z. 19 v. u. — Löst Hydrozellulose. Büttner u. J. Neuman (*Z. angew. Chem.* **21**, (1908) 2609).

Auf S. 796 ist vor Verb. E. einzuschieben:

D[1]. *Cupriazid-Ammoniak.* $CuN_6,2NH_3$. — Man schüttelt frisch gefälltes feuchtes schwarzes Cuprihydroxyd mit einem Ueberschuß der (2 bis 6%ig.) Lsg. von N_3H, filtriert die sofort entstehenden dunkelgrünen Flocken ab, wäscht, löst auf dem Filter in starkem wss. NH_3 und läßt die klare tiefblaue Lsg. stehen. — Stark dunkelgrüne, im reflektierten Lichte schwarze durchsichtige Kristalle. Explodiert mit lautem Knall beim Erhitzen oder durch Schlag, ist bei gewöhnlicher Temp. ungefährlich. Unl. in W., ll. in verd. Säuren. Dennis u. Isham (*J. Am. Chem. Soc.* **29**, (1907) 19).

		Dennis u. Isham.	
Cu	34.95	34.93	34.83
Azid-N	46.30	46.06	46.36
NH_3	18.73	18.77	18.74
$CuN_6,2NH_3$	99.98	99.76	99.93

J. *Cuprinitrit-Ammoniak.* — Auf S. 798 ist hinter J, β) einzufügen:

γ) $Cu(NO_2)_2,4NH_3$. — Aus der Lsg. von $Cu_2(C_2H_3O_2)_2,2NH_3$ durch die äquivalente Menge KNO_2 auf Zusatz von A. und Ae. in der Kälte. — Sehr dunkelblaue lange Nadeln von tetragonalem Habitus. Leitfähigkeit der tiefblauen Lsg. (18°) μ 68.4 bei v 2.286, μ 73.0 bei v 4.572 (bei v 9.144 Nd.). Behufs Prüfung des Einflusses der Konzentration des Anions auf die Komplexbildung ermittelte *Verteilung von NH_3 zwischen der Lösung des Salzes und Chloroform:*

$Cu(NO_2)_2,4NH_3$

C_{Cu}	v	μ	μ_1	$\Delta(\mu-\mu_1)$	C_{NH_3}
0.4375	2.286	68.4	67.9	0.5	0.005847
0.2187	4.572	73.0	72.0	1.0	0.00328

$Cu(NO_2)_2,4NH_3 + KNO_2$

C_{Cu}	C_{KNO_2}	μ_2	μ_3	$\Delta(\mu_2-\mu_3)$	$C^1_{NH_3}$	$\Delta(C^1-C)$
0.4375	0.824	240.9	230.2	10.7	0.00796	0.002113
0.2187	0.412	257.4	247.3	10.1	0.004603	0.001323

C_{Cu} = Mol. $Cu(NO_2)_2$ in 1 l; v = Verdünnung; μ = mol. Leitfähigkeit vor, μ_1 nach dem Ausschütteln; C_{NH_3} und $C^1_{NH_3}$ = mol. Konzentration von NH_3 in $CHCl_3$ nach dem Ausschütteln; C_{KNO_2} = mol. Konz. von KNO_2 in der wss. Lsg.; μ_2 = mol. Leitfähigkeit vor, μ_3 nach dem Ausschütteln; Δ_{C^1-C} = Differenz zwischen den Konzentrationen von NH_3 mit und ohne Salzzusatz. Pudschies (*Zur Kenntn. der Kupferammoniaksalze, Dissert., Strassburg* [o. J.], 55).

		Pudschies.
Cu	28.39	28.12
NO_2	41.01	40.69
NH_3	30.44	30.09
$Cu(NO_2)_2,4NH_3$	99.84	98.90

K. *Cuprinitrate.* a) *Basische.* — Auf S. 801 ist hinter Verb. K, a, 3. einzuschieben:

4. $2CuO,N_2O_5$. — Durch vorsichtiges Erhitzen von wasserfreiem $Cu(NO_3)_2$ auf Dunkelrotglut. — Grünlichgelbes Pulver. Zers. sich erst bei Hellrotglut langsam. Gef. 59.67% CuO, 40.33 N_2O_5. DITTE (*Ann. Chim. Phys.* [5] 18, (1879) 339).

b) *Normale.* — Zu S. 803, Z. 18 v. o. — Ueber Leitfähigkeit der Lsgg. vgl. a. E. BECQUEREL (*Ann. Chim. Phys.* [3] 17, (1846) 267), G. WIEDEMANN (*Pogg.* 99, (1856) 225), FREUND (*Wied. Ann.* 7, (1879) 44).

2. *Wasserfreies.* — Zu S. 894, Ende von Abschnitt 2. — Verhalten beim Erhitzen siehe oben. L. in W. mit blauer Farbe. Unl. in rauchender HNO_3. Die auf porösem Porzellan getrocknete Verb. hat 42.55% Cu, 57.45 N_2O_5. DITTE.

3. *Mit* 3 *Mol.* H_2O. — Zu S. 804, Z. 6 von Abschnitt 3. — Die nach dem Auftreten von N_2O_5 zurückbleibende trockne hellblaue M. löst sich bei gewöhnlicher Temp. nur wenig, gegen 50° unter Entw. nitroser Dämpfe zu einer tiefdunklen grünlichblauen Fl. DITTE.

Zu S. 804, Z. 2 v. u. des Abschnitts 3. — Schmilzt zu einer tiefdunklen grünen Fl. und verliert dann N_2O_5. 100 T. Salpetersäuremonohydrat lösen bei 13° 2 T. der Verb., beträchtlich mehr bei Erwärmung. DITTE.

Zu S. 804, Abschnitt 3., vor der Analysentabelle. — Sll. in fl. NH_3. E. C. FRANKLIN u. KRAUS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 827). J wirkt wie auf $CuSO_4,4NH_3$. SCHWARZENBACH.

Zu S. 804, Z. 8 v. u. — Das aus h. Lsgg. kristallisierende Salz hat wahrscheinlich die Formel $3Cu(NO_3)_2,8H_2O$, denn als Mittel aus 3 Bestt. wurden 26.94% Cu gefunden (ber. 26.98), während $Cu(NO_3)_2,3H_2O$ 26.20%, $2Cu(NO_3)_2,5H_2O$ 27.35% Cu erfordert. TH. W. RICHARDS (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 706).

Auf S. 805 ist vor Abschnitt L. einzufügen:

K[1]. *Cuprinitrat-Hydrazin.* $Cu(NO_3)_2,N_2H_4$. — Man mischt die alkoh. Lsgg. von $Cu(NO_3)_2$ und Hydrazinhydrat, nicht von Hydrazinsalzen. — Blaugrüner pulvriger Nd. Verpufft beim Erhitzen (zuweilen, namentlich nach langem Trocknen in der Luftleere) mit knatterndem Geräusch und rötlichem Licht. Befeuchten mit W., schneller mit Alkalilaugen, zers. zu Metall. K. A. HOFMANN u. MARBURG (*Ann.* 305, (1899) 221).

	Berechnet.	HOFMANN u. MARBURG. Gefunden.
Cu	28.83	28.42
N des N_2H_4	12.78	12.00

M. *Cuprinitrat-Ammoniak.* a) $Cu(NO_3)_2,4NH_3$. — Zu S. 805, Darst. (1) dieser Verb. — Man übergießt $Cu(NO_3)_2$ mit wenig konz. NH_3, bis das zunächst ausgeschiedene basische Salz sich völlig wieder gelöst hat und läßt erkalten. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 56).

Zu S. 805, Z. 12 v. u. — Verhältnismäßig sehr luftbeständig, entsprechend dem beständigen Anion. Leitfähigkeit ($t = 18°$):

v	2.556	5.112	10.224	20.448	40.896	81.78
μ	68.2	76.0	82.9	90.0	96.3	Nd.

Verteilung von NH_3 zwischen der Lsg. des Salzes und Chloroform (vgl. S. 1569):

$Cu(NO_3)_2,4NH_3$

C_{Cu}	v	μ	μ_1	$\Delta(\mu-\mu_1)$	C_{NH_3}
0.4004	2.556	68.1	67.0	1.1	0.02655
0.2002	5.112	76.0	74.1	1.9	0.01406

$Cu(NO_3)_2,4NH_3 + KNO_3$

C_{Cu}	C_{KNO_3}	μ_2	μ_3	$\Delta(\mu_2-\mu_3)$	$C^1_{NH_3}$	$\Delta(C^1-C)$
0.4004	0.5	147.4	144.8	2.6	0.02876	0.002229
0.2002	0.25	169.1	166.7	2.4	0.01427	0.00021

PUDSCHIES.

Zu S. 805, Analysentabelle am Schluß. — PUDSCHIES fand 25.01 % Cu, 26.51 NH_3 (ber. 24.85, 26.68).

Kupfer und Schwefel. I. *Kupfersulfide.* A. *Cuprosulfid.* Cu_2S. — Zu S. 806, Z. 11 v. u. — Hellkupferrote (verunreinigte) Oktaeder mit Würfelflächen, die teilweise stahlblau angelaufen waren, D. 4.73 bis 5.5, fanden sich auf der Sohle eines Kupferofens. RAMMELSBERG (*Metallurgie*, 224).

Zu S. 807, Z. 6 v. o. — Vgl. a. S. 776 und 777.

Zu S. 808, Darst. (16). — Durch Erhitzen von CuS mit 35 Amp. und 35 Volt. Wird durch 300 Amp. und 50 Volt nicht zers., wenn es nicht in Berührung mit C ist. MOURLOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **17**, (1899) 567).

Zu S. 810, Schluß des zweiten Absatzes. — Pseudomorphosen nach Baryt. STEFANOVIČ (*Z. Kryst.* **45**, (1908) 60).

Zu S. 814, Z. 4 v. o. — $FeCl_3$ bildet (auch im geschlossenen Rohr bei 120°) $CuCl_2$, $FeCl_2$ und S; CuCl bildet sich nicht. Zuerst entsteht aus 1 Mol. Cu_2S und 2 Mol. $FeCl_3$ neben $CuCl_2$ und $FeCl_2$: CuS, das sich dann weiter mit $FeCl_3$ umsetzt. S. a. unten. Eine Lsg., die in 1 ccm 0.03045 g $FeCl_3$ enthält, wirkt bei längerem Stehen schon in der Kälte; beim Erhitzen entsteht unter Entw. von etwas H_2S und SO_2 zuerst eine hellgrüne, dann eine blaue Lsg. CAMMERER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* **50**, (1891) 262).

Zu S. 814, Z. 2 von Abschnitt ε). — Kupferglanz für thermoelektrische Detektoren für Funkentelegraphie. TISSOT u. PELLIN (*Compt. rend.* **147**, (1908) 791).

Zu S. 814, Analysentabelle. —

	MOURLOT.	
		später (16)
Cu	80.05	79.84
S	19.90	19.75
Cu_2S	99.95	99.59

B,a. Cu_3S_2. *Cuprocuprisulfid* [oder Gemenge?] — Zu S. 815, B, a). — Natürlich als *Digenit* oder *Carmenit* in schwärzlichbleigrauen derben Massen oder Ueberzügen. Härte 2 bis 2.5. D. 4.68 bzw. 5.29. Am besten entspricht der Formel das Mineral von Sunnerskog (Schweden), in dem LINDSTRÖM (*Geol. F. F.* **7**, (1885) 678) 75.2 % Cu, 24.5 % S fand, während RAMMELSBERG (*Handb. Mineralchem.*, 2. Aufl. *Suppl.* **1886**, 80) 74.8 und 25.2 % berechnet. Vgl. a. PLATTNER (*Pogg.* **61**, (1844) 673).

C. *Cuprisulfid.* CuS. a) *Gewöhnliches.* — Zu S. 815, Ende von Abschnitt C, a, α). — Hexagonale Kristalle fanden sich auf einem römischen Hahn bei Plombières. *Ber. 33. Vers. d. Naturf.* **1857**, 100.

Zu S. 815, hinter *Bildung und Darstellung.* — Vgl. a. S. 776, 777.

Zu S. 815, Z. 4 v. u. — Hier muß es heißen: reines CuS, wenn man die Fällung bei 0° vornimmt, mit W., das mit H_2S gesättigt ist, durch Dekantieren bei 0° wäscht, diese Temp. aufrecht hält, bis der Nd. auf dem Boden des Gefäßes in Form eines genügend festen Pulvers angesammelt ist, auf das Filter bringt und das Waschen in H_2S-Atmosphäre beendigt. Nach dem Trocknen in N bei 120° schwarzer grün schillernder Staub. ANTONY u. LUCCHESI (*Gazz. chim. ital.* **20**, (1890) 548).

Zu S. 817, Z. 9 von Abschnitt γ). — $D.^{26}$ 4.76. HILLEBRAND (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] **7**, (1899) 51).

Zu S. 818, Z. 20 v. o. — Zwischen einem Metall und CuS entsteht beim Auftreffen elektrischer Wellen eine Thermo-EMK., so daß die Kombination ein empfindlicher Detektor ist. TISSOT (*Compt. rend.* **147**, (1908) 37). Ueber Thermoströme in gepulvertem CuS vgl. Cuprioxyd. ILIEFF.

Zu S. 818, Ende des ersten Absatzes von δ). — Wird das gefällte CuS öfter gewendet und angefeuchtet, so verläuft die Oxydation doch langsam. Pollacci (*Monit. scient.* [4] 22, (1908) I, 373).

Zu S. 818, Z. 3 des vorletzten Absatzes. — Geht beim Erhitzen mit 35 Amp. und 35 Volt in Cu_2S (s. vorher), mit 1000 Amp. und 60 Volt in Cu über. Mourlot.

Zu S. 819, Z. 3 v. o. — Unl. in fl. NH_3. Gore (*Proc. Roy. Soc.* 21, (1873) 140); E. C. Franklin u. Kraus (*Am. Chem. J.* 20, (1898) 827).

Zu S. 819, Z. 20 v. u. — Eine Lsg., die in 1 ccm 0.03045 g $FeCl_3$ enthält, wirkt auf gefälltes CuS schon in der Kälte; beim Erwärmen tritt durch Sekundärreaktion sehr wenig H_2S und SO_2 auf. CuCl entsteht nicht. Auch im geschlossenen Rohr bei 120° scheidet sich S völlig ab. Cammerer (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 50, (1891) 202, 262).

Zu S. 820, Analysentabelle:

	Hillebrand. Covellin.	Antony u. Lucchesi. Angewendete Substanz in g	Gefunden. Cu	Gefunden. S	Berechnet für CuS. Cu	Berechnet für CuS. S
Cu	66.06	0.668	0.4435	0.2225	0.444	0.223
S	33.87	0.735	0.4875	0.2455	0.488	0.246
CuS	99.93					

Die Probe von der East Greyrock Mine enthielt außerdem 0.14% Fe, 0.11 Unlösliches. Hillebrand.

b) *Kolloidales Cuprisulfid.* — Zu S. 820, Z. 13 v. u. — Entsprechend verteilt sich das aus verd. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ erhaltene nicht beim Schütteln mit W., Ae. und A., so daß die kolloidale Lsg. weit vom Zustande einer wahren Lsg. entfernt ist. Lash Miller u. Mc Pherson (*J. Phys. Chem.* 12, (1908) 715).

Zu S. 821, hinter Abschnitt 5. einzuschieben. — 5a. Man leitet H_2S in die Lsg. von $CuCl_2$ in Pyridin. Es bleibt wenig CuS mit brauner Farbe gelöst (s. S. 899). J. Schröder u. A. Naumann.

III. *Kupfer, Schwefel und Sauerstoff.* A. *Cuprioxysulfide.* a) $CuO,2Cu_2S$. — Zu S. 824, Z. 7 v. o. — Vor Baskerville ist einzuschieben: Gef. 3.54% O, 16.15 S (ber. 4.03, 16.15).

B. *Kupfersulfite.* b, 2., α). *Cuprocuprisulfit.* $Cu_2SO_3,CuSO_3,2H_2O$. — Zu S. 825, vor Darst. (1) von b, 2, α). — Behandelt man Cu mit wss. SO_2, so läßt die Fl. nach einiger Zeit einen kochenilleroten kristallinischen Nd. fallen, der wahrscheinlich diese Verb. ist. Causse (*Bull. soc. chim.* [2] 45, (1886) 4).

Zu S. 827, Z. 2 v. o. — Die Umsetzung mit W. unter Druck erfolgt schon bei 140° bis 150° und ist bei 170° fast vollständig. Jumau (*D. R.-P.* 204673 (1907)). Vgl. a. Darst. des Cu.

C. *Kupfersulfate.* b, 1. *Basische Cuprisulfate.* — Zu S. 830, Anfang von Abschnitt 3, b, 1. — Alle basischen Sulfate sind bei 25° feste Lsgg.; die damit in Berührung stehenden Lsgg. enthalten SO_3 und CuO in äquivalenten Mengen und reagieren schwach sauer. Behandelt man $Cu(OH)_2$ mehrere Wochen oder CuO über zwei Monate bei 25° mit verschiedenen Lsgg. von $CuSO_4$, so ist nach Eintritt des Gleichgewichts:

Flüssige Phase	D.	1.0192	1.0443	1.0672	1.0916	1.1103	1.1360	1.1559	1.1745	1.2009
	% CuO	1.165	2.18	3.25	4.30	5.22	6.21	7.14	7.99	8.72
Bodenkörper	% CuO	33.96	33.23	33.27	31.80	31.58	26.40	27.23	27.92	26.42
	% SO_3	9.75	9.85	10.43	10.55	11.01	10.42	11.07	11.63	11.88

J. M. BELL u. TABER (*J. Phys. Chem.* **12**, (1908) 172). Viele der beschriebenen basischen Sulfate sind wahrscheinlich Gemenge. SABATIER bei MOISSAN (*Traité Chim. minér.* **5**, (1906) 81).

β) $8CuO,SO_3,12H_2O$. — Zu S. 831, Z. 9 von Abschnitt β). — Statt 196 lies 496.

γ) $5CuO,SO_3,6H_2O$. — Zu S. 831, Z. 3 von Abschnitt γ). — Wäscht man nicht schnell, so wird die Farbe des Nd. schmutzig und schließlich dunkelgrünlichschwarz, wahrscheinlich durch Verlust von Kristallwasser. Dies tritt auch oft beim Trocknen in gewöhnlicher Temp. ein.

Zu S. 831, Schluß von Abschnitt γ).

		DENHAM SMITH.	
CuO	68.02	67.08	67.78
SO_3	13.61	15.00	13.17
H_2O	18.37		
$5CuO,SO_3,6H_2O$	100.00		

DENHAM SMITH gibt an: In 32.20 g Substanz 21.60 g CuO, 4.83 SO_3, 5.77 H_2O (ber. 21.90, 4.38, 5.92); in 24.30 g Substanz 16.47 g CuO, 3.2 SO_3, 4.63 H_2O (ber. 16.53, 3.31, 4.46). Aus diesen Zahlen sind obige von mir berechnet. Gehalt an H_2O bei SMITH aus der Differenz. P.

δ³) $4CuO,SO_3,3H_2O$. — Zu S. 832, Z. 3 von Abschnitt δ³). — Die dieser Formel entsprechende Bronchit-Varietät kristallisiert monoklin oder rhombisch (?). SCHRAUF (*Ber. Wien. Akad.* [I] 67, 275; *N. Jahrb. Miner.* **1873**, 959). Im Brochantit ist Cu vierwertig und doppelt oder ringförmig gebunden. E. LUDWIG (*Ann.* **169**, (1873) 79).

Zu S. 832, Z. 6 von Abschnitt δ³). — Darst. (2) ist als (3 a) zu Verb. δ⁵) auf S. 833 zu bringen mit der Ergänzung hinter „unvollständig mit Na_2CO_3" „oder Alkalilaugen".

Zu S. 832, Abschnitt δ³), Darst. (3). — Statt $4CuO,SO_3,5H_2O$ lies $4CuO,SO_3,4H_2O$. Hinter „grasgrün wird" ist einzufügen: Beim Kochen dieser Verb. mit W. wird das vierte Mol. nicht wieder aufgenommen.

Zu S. 832, Abschnitt δ³), nach Darst. (6). — Beim Erhitzen entweicht H_2O erst über 300°; es bleibt ein Gemenge von $CuSO_4$ und CuO zurück. E. LUDWIG. Bei 160° und 170° tritt kein Gewichtsverlust ein. ARZRUNI, THADÉEFF u. DANNENBERG (*Z. Kryst.* **31**, (1899) 229).

Zu S. 832, Schluß von Abschnitt δ³). — Die Analysenzahlen sind zu Verb. b, 1, α) auf S. 865 zu bringen. Statt ihrer ist zu setzen:

		DENHAM SMITH.
CuO	70.51	69.99
SO_3	17.65	17.86
H_2O	11.84	
$4CuO,SO_3,3H_2O$	100.00	

Wegen der Berechnung vgl. oben Verb. γ). DENHAM SMITH gibt an: In 13.43 g Substanz gef. 9.4 g CuO, 2.4 SO_3, 1.63 H_2O (ber. 9.87, 2.37, 1.59).

	ARZRUNI, THADÉEFF u. DANNENBERG. (Brochantit).
CuO	70.44
SO_3	17.77
H_2O	11.78
$4CuO,SO_33H_2O$	99.99

	Berechnet.		LUDWIG. (Brochantit). Gefunden.
4Cu	253.6	56.16	56.37
S	32	7.09	6.96
6H	6	1.32	1.33

Die Analysenzahlen sind unter Abzug von CaO, Fe_2O_3 und Rückstand berechnet. Die ursprünglichen sind: 68.82% CuO, 2.07 Fe_2O_3, 0.05 CaO, 17.37 SO_3, 11.51 H_2O, 0.23 Rückstand, zusammen 100.05. ARZRUNI, THADÉEFF u. DANNENBERG.

δ⁵) $4CuO,SO_3,4H_2O$. — Zu S. 833, Z. 2 von Abschnitt δ⁵). — Dieselbe Zus. hat eine (monokline?) Varietät des *Brochantits* und der *Warringtonit* von Cornwall. SCHRAUF.

Zu S. 833, Schluß von Darst. (8). — Hinter „PROUST" ist einzufügen „und D. SMITH".

Zu S. 834, Schluß von Abschnitt δ⁵). — Eine lichtgrüne trikline Varietät des Brochantits von Rézbánya enthielt 65.59% CuO, 17.5 SO_3. Eine schwarzgrüne wurde nicht analysiert. SCHRAUF.

δ⁶) $4CuO,SO_3,5H_2O$. — Zu S. 834, Abschnitt δ⁶). — Vor „Alkali" ist einzufügen: „stark verd."; hinter PICKERING: Sehr blaßblaues Pulver. D. SMITH.

		D. Smith.
CuO	65.32	65.79
SO_3	16.30	15.35
H_2O	18.38	
$4CuO,SO_3,5H_2O$	100.00	

Wegen der Berechnung vgl. oben Verb. γ). D. Smith gibt an: In 29.38 g Substanz gef. 19.33 g CuO, 4.51 SO_3, 5.54 H_2O (ber. 19.19, 4.79, 5.40).

ε^3) $7CuO,2SO_3,6H_2O$. — Zu S. 835, Anfang von Abschnitt ε^3). — Undeutlich kristallisierte Varietäten des *Brochantits* haben diese Zus. Schrauf.

ζ^2) $3CuO,SO_3,2H_2O$. — Zu S. 837, Z. 3 v. o. — Ein Vorkommen in Chile wird auch als *Stelznerit* beschrieben.

Zu S. 837, Z. 23 v. o. — *Stelznerit* bildet grüne durchscheinende lebhaft glänzende prismatische, an Brochantit erinnernde Kristalle. D.[4] 3.884. Bei 160° bis 170° kein Gewichtsverlust. Arzruni, Thadéeff u. Dannenberg.

Zu S. 837, hinter Darst. (7). — 8. Man fällt die Lsg. von 250 g $CuSO_4,5H_2O$ (oder weniger) mit überschüssigem KOH, befreit den bräunlichschwarzen Nd. von KOH, kocht mit 250 g wss. $CuSO_4,5H_2O$ und das entstehende hellgrüne Pulver noch 48 Stdn., bringt die Fl. zur Trockne, zieht durch W. unverbundenes $CuSO_4$ aus, wäscht und trocknet. D. Smith.

Zu S. 837, Z. 23 v. o. — Hellgrünes Pulver. D. Smith.

Zu S. 837, Analysentabellen. — Hinter Brunner einzuschieben:

Smith. (3)
68.60
23.30

Die Zahlen passen besser auf die Verb. ζ^1). D. Smith.

Hinter Reindel einzuschieben:

Smith. (8)
66.30
22.60

Wegen der Berechnung vgl. oben Verb. γ). D. Smith gibt an: In 32.52 g Substanz gef. 21.56 g CuO, 7.35 SO_3, 3.61 H_2O (ber. 21.94, 7.31, 3.29; für Darst. (3) (also Verb. ζ^1)) ber. 67.54% CuO, 22.48 SO_3, 10.08 H_2O).

Zu S. 837, Schluß. — Im Stelznerit gef. 67.08% CuO, 0.34 Fe_2O_3, 0.06 CaO, 22.40 SO_3, 10.22 H_2O, 0.44 Rückstand, zusammen 100.54. Arzruni, Thadéeff u. Dannenberg.

ζ^4) $3CuO,SO_3,3H_2O$. — Zu S. 838, Schluß von Abschnitt ζ^4). — Das dritte Mol. H_2O in der nach (2) erhaltenen Verb. war wohl hygroskopisches. D. Smith.

λ) $2CuO,SO_3$. — Zu S. 839, Z. 4 von Abschnitt λ). — Thomson u. Gmelin wollen diese Verb. aus CuO und wss. $CuSO_4$ erhalten haben. Beim Digerieren gleicher Mol. entsteht aber δ^5), beim Kochen ζ^2). (Vgl. vorher.) D. Smith.

b, 2. *Normale Cuprisulfate.* — Auf S. 839 ist Z. 5 v. u. hinter $CuSO_4$ einzuschieben. — Bei 25° sind beständig: $CuSO_4$ unter 0.1 mm Dampfdruck; $CuSO_4,H_2O$ zwischen etwa 0.1 und 4.5 mm; $CuSO_4,3H_2O$ zwischen etwa 4.5 und 8.5 mm; $CuSO_4,5H_2O$ zwischen 8.5 mm und dem Dampfdruck des W. bei dieser Temp. [Vgl. a. S. 843.] Schüttelt man $CuSO_4,5H_2O$ mit H_2SO_4 von verschiedenen Konzentrationen zwei Wochen lang bei 25°, so ist:

Flüssigkeit	D.	1.2142	1.2248	1.2593	1.2934	1.4061	1.4256	1.4249	1.4516	1.4915
	% CuO	9.17	5.91	3.39	1.82	1.32			1.38	1.02
	% SO_3	9.26	15.90	23.09	28.75	39.74	41.29	41.04	43.63	47.82
Bodenkörper	% CuO	30.24	30.62	29.11	31.15	30.34	29.81	27.4	32.65	32.77
	% SO_3	30.35	31.30	31.08	31.70	32.08	35.26	38.47	38.29	38.70
Feste Phase		$CuSO_4,5H_2O$					$CuSO_4,5H_2O$ u. $CuSO_4,3H_2O$	$CuSO_4,3H_2O$		

Flüssigkeit	D.	1.5124	1.5408	1.5643	1.6824	1.7752	1.8118	1.8266
	% CuO		0.38	0.368	0.109	0.105	0.15	0.07
	% SO_3	49.07	51.46	53.51	62.14	68.34	72.41	74.26
Bodenkörper	% CuO	20.16	30.42	26.34	26.46	31.82	30.50	30.50
	% SO_3	47.54	46.89	48.73	51.76	51.82	54.12	59.70
		$CuSO_4,H_2O$						$CuSO_4$

J. M. Bell u. Taber.

α) *Wasserfreies.* — Zu S. 842, Z. 3 v. o. — Die leichte Aufnahme von W. wird nutzbar gemacht zur Trocknung von Gebläseluft für Hochöfen; Träger sind poröse Ziegel. Harbord (*D. R.-P.* 203087 (1907)).

β, 1. $CuSO_4,H_2O$. — Zu S. 843, Abschnitt 1., Schluß von Darst. (1). — Für die Umwandlung ergibt sich durch Extrapolation aus den Daten Lescoeur's 3.2 (?) mm, aus dem Dampfdruck einer Lsg. mit 48.5% SO_3 (vgl. oben) 4.5 mm. J. M. Bell u. Taber.

β, 2. $CuSO_4,2H_2O$. — Zu S. 844, Z. 5 v. o. — Die Existenz wird von Lescoeur und von Andreae (vgl. S. 843) bestritten.

β, 3. $CuSO_4,3H_2O$. — Zu Abschnitt 3, Schluß von Darst. (1). — Der Gleichgewichtsdruck $CuSO_4,5H_2O \rightleftarrows CuSO_4,3H_2O + 2H_2O$ ist bei 25°: 8.5 mm, Lescoeur, 7.2 mm. Frowein (*Z. physik. Chem.* **1**, (1887) 1).

Zu S. 844, Abschnitt 3., Schluß von Darst. (3). — Die Umwandlung findet bei 25° in einer Lsg. mit 41.29 % SO_3 und 1.42 % CuO statt (vgl. vorher); der Dampfdruck der Lsg. ist dabei 8.45 bis 8.60 mm. J. M. Bell u. Taber.

β, 4. $CuSO_4,5H_2O$. — Zu S. 844, Z. 6 v. u. — Für das feste Salz wird von Werner die Formel $Cu(OH_2)_4SO_4,H_2O$ befürwortet. Hantzsch u. Robertson (*Ber.* **41**, (1908) 4338).

Zu S. 849, Z. 15 v. u. — Für wss. Lsgg. mit wachsenden Mengen H_2SO_4 fand Engel (*Compt. rend.* **104**, (1887) 507):

D.	In 10 g W. sind in Lsg. Aequivalente H_2SO_4	$CuSO_4,5H_2O$	1 Aeq. H_2SO_4 enthält Aeq. H_2O	Zur Lsg. des $CuSO_4$ in Reihe 3 sind nötig g W.	Summe der beiden letzten Reihen
1.1435	0	18.6	0	10	10
1.1433	4.14	17.9	0.44	9.62	10.06
1.1577	14.6	19.6	1.57	8.38	9.95
1.1697	31	12.4	3.34	6.76	10.1
1.1952	54.2	8.06	5.85	4.33	10.18
1.2113	56.25	7.75	6.07	4.16	10.23
1.2243	71.8	5	7.76	2.68	10.44

Saures Sulfat scheint sich erst von 12 Aeq. H_2SO_4 ab zu bilden. Engel.

Zu S. 849, Z. 8 v. u. — Molekularer Haftdruck bei 15° für 1 Mol. in 1 l Lsg. + 0.18 (0.19 F.). J. Traube (*Verh. d. physik. Ges.* **10**, (1908) 891).

Zu S. 850, Z. 13 v. u. — Ueber Selbstkomplexbildung bei größeren Konzentrationen vgl. Arrhenius (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 491); Steele (*Z. physik. Chem.* **40**, (1902) 734); Abegg (*Ahrens' Sammlung* 8, (1903) 227).

Zu S. 852, Z. 13 v. u. — Dissoziationsgrad bei 0.0393 bis 0.973 Mol. in 1 l nach der Gefrierpunktserniedrigung 1.33 bis 0.92, nach der Leitfähigkeit 1.41 bis 1.18. Arrhenius (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 491).

Zu S. 854, Z. 9 v. u. — Vgl. a. S. 782 u. Nachtrag dazu.

Zu S. 856, Z. 4 v. u. im Abschnitt f). — Das reduzierende Agens ist Philothion oder ein nahe verwandtes Enzym. Pozzi-Escot (*Am. Chem. J.* 29, (1903) 543).

Zu S. 856, hinter Z. 4 von Abschnitt g). — 1 Mol. gibt mit 1 Mol. $CaFl_2$ bei Rotglut eine dünnflüssige Schmelze und liefert beim Erkalten eine dichte weiße M. von glänzendem kristallinisch-körnigem Bruch, die gewöhnlich durch etwas frei gewordenes CuO blaß ziegelrot gefärbt ist und noch durch W. ausziehbares $CuSO_4$ enthält. Bei heftigerem Glühen wird zersetztes SO_3 frei und bleibt ein Gemenge von $CaFl_2$ und CuO. Berthier (*Ann. Chim. Phys.* **43**, (1830) 200).

Zu S. 856, Z. 5 von Abschnitt g). — Vgl. a. S. 849, Z. 17 v. u. und obigen Nachtrag. — Zersetzt H_2O_2 bei 24.5°. Kastle u. Clarke (*Am. Chem. J.* **26**, (1901) 521).

Zu S. 856, Z. 2 v. u. — Methylalkohol löst bei 0° 11.5 % $CuSO_4,5H_2O$. AUGER (*Compt. rend.* **142**, (1906) 1272).

Zu S. 857, Ende von Abschnitt g). — Fl. Methylamin bildet eine intensiv blaue unl. Masse. H. D. GIBBS (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1419).

Zu S. 857, Z. 2 von Abschnitt h). — Zur Titration von $K_4Fe(CN)_6$ in Handelsprodukten. COLMAN (*Analyst* **33**, (1908) 261).

β, 5. $CuSO_4,6H_2O$. — Zu S. 857, Abschnitt 5. — Näheres über die Darst. der übersättigten $CuSO_4$-Lsg. und über die Behandlung der Kristalle vor der Analyse in *Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, (1869) 250). — Pyramiden oder parallel der Basis abgestumpfte Oktaeder. Sehr wenig stabil. Gef. aus 0.6566 g 0.1571 g Cu (ber. 0.1555), aus 0.5459 g 0.1298 g Cu (ber. 0.1295), aus 3.3760 g 0.8012 g Cu (ber. 0.8010) und 0.4004 g S (ber. 0.4039), aus 0.8395 g 0.1974 g Cu (ber. 0.1988). LECOQ DE BOISBAUDRAN (*Ann. Chim. Phys.* [4] **18**, (1869) 255).

β, 6. $CuSO_4,7H_2O$. — Zu S. 857, Z. 9 v. u. — Die Lsg. braucht nicht so konz. zu sein wie die zur Darst. von β, 5. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

Zu S. 857, Z. 8 v. u. — Kleinere und noch weniger stabile Kristalle als β, 5.; zerstört trotzdem dieses wegen der verschiedenen Löslichkeit. LECOQ DE BOISBAUDRAN.

F, a). *Cuprothiosulfat.* — Zu S. 858, hinter Z. 13 von Abschnitt F, a). — Ein natriumfreies Prod. konnte nicht erhalten werden. Mischt man die Lsgg. von $Na_2S_2O_3$ und $CuSO_4$, so entsteht in der gefärbten Fl. ein fein verteilter brauner Nd., der sofort wieder verschwindet, sich in W. und A. löst, nicht isoliert werden konnte und vielleicht $Cu_2S_3O_7,2H_2O$ ist. JOCHUM (*Ueber d. Einw. des unterschwefligs. Natrons auf Metallsalze, Dissert., Berlin* **1885**, 11).

G. *Cupridithionate.* b) *Normale.* CuS_2O_6. β) *Mit* 5 *Mol.*H_2O. — Zu S. 860, Z. 1 von G, b, β). — Lies: Aus der durch Zers. von BaS_2O_6 mit $CuSO_4$ erhaltenen Lsg. durch freiwillige Verdunstung. TOPSÖE.

Zu S. 860, Z. 4 v. u. im Abschnitt G, b, β). — Die Kristalle zers. sich schon weit unter 100°. Beim sehr langsamen Erhitzen auf schwache Rotglut bleiben 50.80 % $CuSO_4$ (ber. 50.86) zurück. TOPSÖE.

Zu S. 860, Schluß von G, b, β). — Eine mäßig konz. Lsg. entwickelt SO_2 schon beim Verdampfen im Wasserbade.

Kupfer, Schwefel und Stickstoff. — Auf S. 863 ist vor B. einzuschalten:

A[1]. *Cuprisulfit-Ammoniak.* $CuSO_3,4NH_3,2H_2O$. — Zur Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2,4NH_3$ wird Na_2SO_3 gesetzt. — Dunkelblauer Kristallbrei. Zers. sich an der Luft leicht. Die sehr intensiv schwarzblaue wss. Lsg. setzt mit konz. wss. Na_2SO_3 ein schwarzes Prod. ab. Durch Hydrolyse wird grünes basisches Salz abgeschieden. Die Lsg. in NH_3 [von welcher Konzentration?] hat bei 18° folgende Leitfähigkeiten:

v	5.276	10.552	21.104	42.208	84.416	168.832
μ	47.4	57.3	65.6	74.7	85.2	Nd.

Die *Verteilung von NH_3* zwischen der Lsg. des Salzes in NH_3 und Chloroform beim Schütteln damit (vgl. S. 1569) ergibt:

$CuSO_3,4NH_3,2H_2O$

C_{Cu}	v	μ	μ_1	$\Delta(\mu-\mu_1)$	C_{NH_3}
0.1895	5.276	47.4	45.3	2.1	0.03111
0.09475	10.552	57.3	55.3	2.0	0.0156
0.04737	21.104	65.5	64.6	0.9	0.00834

$CuSO_3,4NH_3 + Na_2SO_3$

C_{Cu}	$C_{Na_2SO_3}$	μ_2	μ_3	$\Delta(\mu_2-\mu_3)$	$C^1_{NH_3}$	$\Delta(C^1-C)$
0.1895	0.5	159.4	155.3	4.1	0.03568	0.00457
0.09475	0.25	185.3	181.1	4.2	0.01677	0.00117
0.04737	0.125	213.6	207.9	5.7	0.00827	0.00007

PUDSCHIES (*a. a. O.*, 51).

	Berechnet.	PUDSCHIES. Gefunden.
Cu	25.50	25.54
SO_3	32.39	32.41
NH_3	27.53	27.42

D, b) *Cuprisulfat-Ammoniake.* 1. *Von basischem Sulfat.* a) $4CuO,SO_3,2NH_3,5H_2O$. — Zu S. 865, Z. 9 v. u. — Die Abscheidung erfolgt auch bei längerem Stehen einer gesättigten Lsg. von $CuSO_4,4NH_3$. Sie wird durch Zusatz eines Salzes mit gleichem Anion bedeutend beschleunigt, am meisten durch ein gleiches Vol. der konz. Lsg. von Na_2SO_4, weniger durch K_2SO_4, gar nicht durch $(NH_4)_2SO_4$. Bei Zusatz eines gleichen Vol. W. ist die Beschleunigung geringer als durch Na_2SO_4 und K_2SO_4. Bei geringerer Konz. der Lsg. von $CuSO_4,4NH_3$ (Verdünnen des Filtrats von D, b, 1, a)) entstehen hydrolysierte Prodd., deren Farbe mit fortschreitender Hydrolyse immer heller grün wird, mit zunehmendem Gehalt an Cu und abnehmendem an NH_3. Verdünnt man die Lsg. von $CuSO_4,4NH_3$ stark, so trübt sie sich sofort durch basisches Salz, das nur noch Spuren von NH_3 enthält. — Grünlichblau, kristallinisch. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 34).

Zu S. 865, Z. 4 v. u.

	Berechnet.	PUDSCHIES. Gefunden.
Cu	48.70	48.46
S	6.51	6.37
NH_3	6.54	6.39

2. *Von normalem Sulfat.* α) *Allgemeines und Lösungen.* — Auf S. 867 ist auf Z. 10 v. o. am Anfang einzuschieben. — Ueber Leitfähigkeit und den Einfluß der Konzentration des NH_3 auf die Komplexbildung vgl. a. unter δ^2). Der Komplex ist im festen und im gelösten Zustande $Cu(NH_3)_4$. Das Spektralphotometer zeigt für die gelbe Hg-Linie $\lambda = 576$ das Absorptionsverhältnis $A_{576} = 49.0$; für die grüne Linie ist charakteristisch $A_{546} = 36.8$; diese Werte werden in konzentriertesten Lsgg. schon durch reichlich 4 Mol. NH_3 fast erreicht und auch bei großem Ueberschuß an NH_3 nicht überschritten (mit der Verdünnung wächst die nötige Menge NH_3); sie treten stets bei denselben Konzentrationen auf. Bei großer Verdünnung und geringem Ueberschuß an NH_3 entstehen hellerfarbige Lsgg., wobei NH_3 im Komplex teilweise durch H_2O ersetzt wird. Die Gleichgewichte ($Cu(NH_3)_4 + H_2O \rightleftarrows Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_3}{(OH_2)} + NH_3$ usw.) liegen aber so sehr auf der Seite des $Cu(NH_3)_4$, daß letzteres selbst bei großem Ueberschuß an H_2O schon durch verhältnismäßig geringen Ueberschuß an NH_3 praktisch völlig vor Zers. geschützt wird. Das Absorptionsverhältnis für die blaue Hg-Linie ist $A_{436} = 1.00$. Erhöhung der Temp. verändert (bei genügendem Ueberschuß an NH_3) das chromophore $Cu(NH_3)_4$ in der Lsg. nicht. Vgl. a. Cuprisalze (Nachtrag, S. 1565). HANTZSCH u. ROBERTSON (*Ber.* **41**, (1908) 4330).

2, δ^2) $CuSO_4,4NH_3,H_2O$. — Zu S. 868, Z. 1 von Abschnitt δ^2). — Ueber die Konstitution vgl. SOMMERFELDT (weiter unten).

Zu S. 868, Z. 6 v. u. — Es scheidet sich zunächst hellgrünes basisches Sulfat ab, durch das die Fl. zu einem dicken Brei gesteht, der sich aber bei weiterem Einleiten von NH_3 löst. Die Lsg. scheidet δ^2) beim Erkalten oder auf Zusatz von A. ab. PUDSCHIES (*Z. Kenntn. der Kupferammoniaksalze, Dissert., Strassburg* [o. J.], 31).

Zu S. 869, Z. 14 v. o. — Nur haltbar in einer Atmosphäre von NH_3 über Kalk. PUDSCHIES.

Zu S. 869, Z. 18 v. u. — 100 g W. lösen bei 25° 44.56 g der wasserfreien Verb. PUDSCHIES.

Zu S. 869, Z. 17 v. u. — Die molekulare Leitfähigkeit der wss. Lsgg. bei 18° beträgt:

v	0.881	1.762	3.524	7.048	14.096
μ	36.6	42.5	48.7	56.6	Nd.

Die *Verteilung von NH_3* zwischen der Lsg. des Salzes und Chloroform ergibt (vgl. S. 1569):

$CuSO_4,4NH_3$

C_{Cu}	v	μ	μ_1	$\Delta(\mu-\mu_1)$	C_{NH_3}
1.1350	0.881	36.6	35.8	0.8	0.00972
0.5675	1.762	42.5	39.5	3.0	0.00585
0.2837	3.524	48.7	45.6	3.1	0.00373
0.1419	7.048	56.6	53.2	3.4	0.00248
0.0709	14.096	Abscheidung von basischem Salz			

$CuSO_4,4NH_3 + K_2SO_4$

C_{Cu}	v	$C_{K_2SO_4}$	μ_2	μ_3	$\Delta(\mu_2-\mu_3)$	$C^1_{NH_3}$	$\Delta(C^1-C)$
0.5675	1.762	0.5675	71.3	68.0	3.3	0.00635	0.00050
„	„	0.2837	57.0	53.4	3.6	0.00627	0.00042
„	„	0.1419	50.4	47.7	2.7	0.00621	0.00036
„	„	0.0709	46.4	43.2	3.2	0.00606	0.00021

PUDSCHIES. [Die Zahlen für C_{NH_3} und $C^1_{NH_3}$ enthalten wohl Fehler. P.]

Zu S. 869, Z. 14 v. u. — Die konz. Lsg. scheidet an der Luft allmählich, schneller auf Zusatz von W., am schnellsten durch K_2SO_4 die Verb. D, b, 1, a) ab. PUDSCHIES.

Zu S. 871, hinter Z. 5 v. o. — Die elektrolytische Fällung gibt zu hohe Resultate, HORN u. TAYLOR (*Am. Chem. J.* **32**, (1904) 254); nicht, wenn die Lsg. schwach schwefel- oder salpetersauer (am besten) ist. PUDSCHIES. Vgl. dazu E. WAGNER (*Z. Elektrochem.* **2**, (1896) 613). — PUDSCHIES fand 25.94 % Cu, 13.19 S, 27.53 NH_3 (ber. 25.85, 13.01, 27.76).

Auf S. 871 ist vor E. einzuschalten:

D[1]. *Cuprithiosulfat-Ammoniak.* $CuS_2O_3,4NH_3$. — Man versetzt in konz. Lsgg. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in konz. wss. NH_3 mit $Na_2S_2O_3$, behandelt den blauen Nd., der u. Mk. aus violetten Nadeln [s. $2Na_2S_2O_3,Cu_2S_2O_3,CuS_2O_3,4NH_3,2H_2O$ auf S. 1133] und blauen Würfeln besteht, mit verd. NH_3 und fällt die blaue Lsg. durch abs. A. — Dunkelblaue mkr. Würfel. 100 T. W. lösen bei 25° 21.79 T. Die Leitfähigkeit der intensiv dunkelblauen wss. Lsgg. bei 18° beträgt:

v	4.006	8.012	16.024	32.048
μ	27.7	34.3	40.9	Nd.

Die *Verteilung von NH_3* zwischen der Lsg. des Salzes und Chloroform beim Ausschütteln damit ergibt (vgl. S. 1569):

$CuS_2O_3,4NH_3$

C_{Cu}	v	μ	μ_1	$\Delta(\mu-\mu_1)$	C_{NH_3}
0.2496	4.006	27.7	26.9	0.8	0.0057
0.1248	8.012	34.3	33.3	1.0	0.00401
0.0624	16.024	40.9	39.2	1.7	0.00263

$CuS_2O_3,4NH_3 + Na_2S_2O_3$.

C_{Cu}	$C_{Na_2S_2O_3}$	μ_2	μ_3	$\Delta(\mu_2-\mu_3)$	$C^1_{NH_3}$	$\Delta(C^1-C)$
0.2496	1.0	199.5	194.2	5.3	0.01023	0.00453
0.2148	0.5	145.1	135.0	10.1	0.00496	0.00095

PUDSCHIES (*a. a. O.*, 53).

G, b). *Ammoniumcuprisulfat.* $(NH_4)_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$. — Zu S. 876, Abschnitt G, b), Schluß von Darst. (1). — Versetzt man n.-Lsg. von $(NH)_2SO_4$ mit 0.1 n.-Gew. $CuSO_4$, so sind über 60 % des in Lsg. vorhandenen Cu komplex gebunden. A. SIEMENS (*Z. anorg. Chem.* **41**, (1904) 262).

Zu S. 876, Z. 19 v. u. — Verliert 5 Mol. H_2O bei 200°, in Mischung mit K_2SO_4 in mehreren Stunden 6 Mol. FOCK (*Z. Kryst.* 28, (1897) 391).

Auf S. 877 ist vor Abschnitt H. einzuschalten:

G[1]. *Mischkristalle von $(NH_4)_2SO_4$ mit $CuSO_4,4NH_3$.* — Versetzt man gesättigte Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ mit wenig $CuSO_4,5H_2O$ (6 T. auf 20 T. $(NH_4)_2SO_4$) und fügt NH_3 zu, bis die Lsg. deutlich danach riecht, so erhält man beim Verdunsten tiefblaue Mischkristalle von $(NH_4)_2SO_4$ mit $CuSO_4,4NH_3$. Ihre isomorphen Beziehungen führen zur Auffassung von $CuSO_4,4NH_3$ als $(NH_4)_2SO_4$, in dem 1 At. H der (NH_4)-Gruppe durch $Cu = NH_2 - NH_3 -$ ersetzt ist. SOMMERFELDT (*N. Jahrb. Miner.* **1902**, II, 44).

Kupfer und Selen. I, A. *Cuproselenid.* Cu_2Se. — Zu S. 879, hinter Z. 15 von Abschnitt β). — Spezifische Wärme bei 20°: 0.1087, 100°: 0.1043, 200°: 0.1048. BELLATI u. LUSSANA.

Kupfer und Chlor. I, B. *Cuprochlorid.* CuCl. — Auf S. 889 ist hinter Darst. (10) einzufügen. — 10a. CuS wird Dämpfen von SCl_2 ausgesetzt. BAKER u. BURWELL (*Am. P.* 841103 (1905)).

Zu S. 889, Z. 5 von Darst. (11). — Zwischen Elektroden aus Cu. BÖTTGER (*J. prakt. Chem.* [2] 2, (1870) 135).

Zu S. 889, Z. 16 v. u. — Gef. 64.09 % Cu, ber. 64.10. ROSENFELD.

Zu S. 893, hinter Z. 18 v. o. — Unl. in Antimontrichlorid. KLEMENSIEWICZ (*Bull. Acad. Crac.* 6, (1908) 485).

Zu S. 894, Z. 4 v. o. — Fl. Methylamin reagiert. H. D. GIBBS (*J. Am. Chem. Soc.* 28, (1906) 1419).

I, D. *Cuprichlorid.* $CuCl_2$. — Zu S. 894, Z. 5 von Abschnitt D, a). — Molekulargewicht in Methylacetat 68.4 (?) bis 66.4. H. STEINER (*Dissert., Giessen* **1906**); J. SCHROEDER u. H. STEINER (*J. prakt. Chem.* [2] 79, (1909) 49).

Zu S. 896, vorletzte Zeile des ersten Absatzes. — PbO oder ZnO führt geschmolzenes $CuCl_2$ in CuO über. ACCUMULATOREN-FABRIK A.-G. (*D. R.-P.* 175884 (1905)).

Zu S. 899, unten. — Ueber katalytische Wrkg. bei der Veresterung von Benzoesäure vgl. J. K. u. M. A. PHELPS u. E. A. EDDY (*Am. J. sci.* (*Sill.*) [4] 26, (1908) 296).

Zu S. 906, Z. 2 v. o. — Hinter die Klammer ist zu setzen: DONNAN, BASSETT u. FOX (*J. Chem. Soc.* 81, (1902) 939).

Zu S. 906, Z. 10 von Abschnitt δ). — Der mittlere Dissoziationsgrad ist bei 0.0377 Mol. in 1 l 2.62, bei 0.094: 2.48. ARRHENIUS (*Z. physik. Chem.* 2, (1888) 491); VAN'T HOFF u. REICHER (*Z. physik. Chem.* 3, (1889) 202).

Zu S. 908, Z. 4 v. o. — Am Anfang des Abschnitts ε) ist einzufügen: Beim Erhitzen der wss. Lsg. im Bombenrohr auf 200° erhält man durch Hydrolyse oben einen weißlichgrünen leichten amorphen, unten einen graugrünen Niederschlag. H. W. FISCHER (*Unters. über Metallhydroxyde, Habilitationsschrift, Breslau* **1908**; *C.-B.* **1909**, I, 261).

Zu S. 908, Z. 15 v. u. — Zur Einw. auf Ag_2S zuzufügen: Aehnliches fand PERCY (*Silver and Gold, London* **1880**, 1. Teil). Vgl. a. S. 908, Z. 3 v. u.

Zu S. 909, Z. 5 v. o. — Die Angabe lautet richtig: Br und J wirken auf feuchtes $CuCl_2$ nicht. SCHUYTEN (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 619).

Zu S. 909, Z. 3 von Abschnitt d). — Genaue Bestimmungen, auch über Komplexbildung, bei BODLÄNDER u. STORBECK (*Z. anorg. Chem.* 31, (1902) 1, 458). Vgl. a. ABEL (*Z. anorg. Chem.* 26, (1901) 361).

III, A, 2. *Cuprioxychloride.* — Auf S. 914 ist hinter b, β) einzuschieben:

b¹) $5Cu(OH)_2,Cu_2Cl_2Cl(OH)$ bzw. $Cu_7O_{11}H_{11}Cl_3$. — Man leitet CO_2 in k. gesättigte Lsg. von NaCl, die frisch gefälltes CuO bedeckt und verfährt im übrigen wie beim $2CuO,CO_2,H_2O$ (S. 992). Die Umwandlung ist bei 7 bis 8 g CuO in 2 bis 3 Tagen vollendet. Wird NaCl durch NaBr ersetzt, so wird nur wenig CuO umgewandelt, bei Anwendung von KCl muß doppelt solange CO_2 eingeleitet werden. — Hellgrün-graues amorphes Pulver. Bei mäßig erhöhter Temp. nimmt das Gewicht sehr wenig ab, die Hauptmenge des W. wird erst über 200° abgespalten. Geht bei 240° in braunschwarzes $Cu_7Cl_3O_5$ über. Unl. in W. Kochendes W. färbt gelblich grau, dann dunkler, ohne nach Tagen HCl völlig abzuspalten. KÜHLING (*Ber.* 34, (1901) 2851).

	Berechnet.	Kühling. Gefunden. 1.		2.	
Cu	60.27	59.67	60.15	60.17	60.49
Cl	14.42	14.81		14.42	14.47
H	1.48	1.28		1.47	

Die Substanz ist von $NaHCO_3$ nicht völlig zu befreien. Seine Menge ist von den abgewogenen Proben abgezogen. Kühling.

c, β^4) $3CuO,CuCl_2,3H_2O$. — Auf S. 915 ist an Darst. (6) von c, β^4) anzufügen. — Entsteht auch sofort als hellgrüner Nd., wenn eine konz. Lsg. Lsg. von $CuCl_2,4NH_3$ (vgl. a. dieses) tropfenweise in viel W. gegeben wird. Pudschies (*a. a. O.*, 37).

c, β^6) $3CuO,CuCl_2,4H_2O$. — Zu S. 917, Z. 2 v. o. — Hatte sich auf alten Bronzen, in deren Patina es vorkam, sehr langsam aus CuO, NaCl, H_2O und O gebildet. Skinder (*Bull. Acad. Pétersb.* **1908**, 381; *C.-B.* **1909**, I, 802).

Auf S. 917 ist hinter Darst. (2) einzuschieben. — 2a. Man verreibt $Cu(OH)_2$ mit NH_4Cl und etwas Wasser. Proust (*Ann. Chim.* **32**, (1800) 40).

Zu S. 917, Darst. (14). — Auch aus $Cu(NO_3)_2,6H_2O$ durch siebenstündiges Erhitzen mit starker Lsg. von NaCl auf 170° bis 200°. Tschirwinski (*Bull. Univ. Kiew* **1903/6**, 1; *Z. Kryst.* **46**, (1909) 293; *C.-B.* **1909**, I, 1667).

Zu S. 918, Z. 4 v. o. — Nach (14) mkr. Prismen und Täfelchen. Tschirwinski.

Auf S. 919 ist am Schluß einzufügen:

h) $Cu_7Cl_3O_5$ (?). — Man erhitzt $5Cu(OH)_2,Cu_2Cl_2Cl(OH)$ auf 240°. — Braunschwarz. Kühling (*Ber.* **34**, (1901) 2852).

	Berechnet.	Kühling. Gefunden.
Cu	70.48	71.28
Cl	16.86	17.17

III, C, β^2) *Cuprichlorat.* $Cu(ClO_3)_2,6H_2O$. — Zu S. 921, Z. 21 von Abschnitt β^2). — Molekularer Haftdruck bei 15° für 1 Mol. in 1 l Lsg. + 0.11. J. Traube.

Kupfer, Chlor und Stickstoff. — Auf S. 922 ist vor A. einzuschieben:

A°. *Cuprichlorid-Hydrazin.* $CuCl_2,2N_2H_4$ (?). — $CuCl_2$ gibt mit N_2H_3OH in alkoh. Lsg. einen blaßblauen kristallinischen Nd., der beim Aufbewahren im Exsikkator zuerst dunkelviolett wird und sich dann zers. Die Analyse ergab nur annähernd auf obige Formel stimmende Werte. K. A. Hofmann u. Marburg (*Ann.* **305**, (1899) 222).

B, c) *Cuprichlorid-Ammoniake.* 2, α) $CuCl_2,2NH_3$. α^1) *Wasserfrei.* — Auf S. 925 ist hinter Darst. (1) einzuschieben. — 1a. In konz. Lsg. von $CuCl_2$, $4NH_3$ wird NH_4Cl eingetragen. Pudschies (*a. a. O.*, 38).

Auf S. 925 ist hinter Darst. (4) einzuschieben. — Man läßt die violettblaue Abscheidung an der Luft liegen. — 5. Aus $2NH_4Cl,CuCl_2,2NH_3$, wenn man bei der Darst. (vgl. S. 1581) mit dem Einleiten von NH_3 unter stetem Umschütteln fortfährt. Die grüne Farbe des Salzes verwandelt sich in die hellblaue dieser Verb., die dann mit tiefblauer Farbe als $CuCl_2,4NH_3$ in Lsg. zu gehen beginnt. Pudschies.

Zu S. 925, Z. 17 v. o. — Nach (4) blaugrünes Pulver, nach (5) hellblaue mkr. sphärische, schlecht ausgebildete Kristalle. Pudschies.

Zu S. 925, Z. 20 v. o. — W. zers. unter B. von basischem Ammoniumsalz. Wss. NH_4Cl führt in $2NH_4Cl,CuCl_2,2NH_3$ über. Pudschies.

Zu S. 925, Schluß von Abschnitt α^1). — Pudschies fand nach (5) 37.28% Cu, 42.80 Cl 20.99 NH_3 (ber. 37.42, 42.26, 20.32).

Auf S. 925 ist hinter 2, α^2) einzuschalten:

$\alpha\alpha$) $CuCl_2,3NH_3$. — Die Verb. ist, wenigstens in Lsg., wahrscheinlich existenzfähig, weil die Leitfähigkeitsmessungen [von $CuCl_2,4NH_3$] bei steigender Temp. dafür sprechen, und weil die konz., mit etwas NH_4Cl versetzte Lsg. von $CuCl_2,4NH_3$ beim Erwärmen einen Farbenumschlag von Violett nach Blau gibt, der beim Bromid und Jodid für die B. analoger Verbb. charakteristisch ist (B. eines chlorhaltigen Anions). — Ueberschichtet man im Exsikkator über verd. H_2SO_4 eine gesättigte Lsg. von $CuCl_2,4NH_3$ mit abs. Ae. oder schüttelt mit fortwährend erneuerten Mengen Ae. oder Chloroform aus, so entsteht nicht die Verb., sondern nur hellblaues Hydrolysationsprodukt. PUDSCHIES.

2, β^3) $CuCl_2,4NH_3,2H_2O$. — Auf S. 926 ist hinter Darst. (2) von 2, β^3) anzufügen. — Uebergießt man $CuCl_2,2H_2O$ mit konz. NH_3, so entsteht zunächst grünes $3CuO,CuCl_2,3H_2O$, das sich erst bei weiterem Zusatz von NH_3 zu einer tiefblauen Fl. löst. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 35).

Zu S. 926, Z. 12 von Abschnitt β^3). — Verliert an der Luft sämtliches H_2O und 2 Mol. NH_3, schneller als $CuSO_4,4NH_3$. PUDSCHIES.

Zu S. 926, Z. 14 von Abschnitt β^3). — 100 T. W. lösen bei 25° 167.95 T. $CuCl_2,4NH_3$. Die Leitfähigkeit der Lsg. ist bei 18°:

v	1.832	3.664	7.328	14.656	29.312	58.624
μ	69.5	78.7	86.1	94.1	102.6	Nd.

Sie steigert sich mit Erhöhung der Temp. (v = 0.594) von 47.2 bei 10° auf 51.8 bei 15°, 58.5 bei 21°, 67.6 bei 30°. — Die *Verteilung von NH_3* zwischen der Lsg. des Salzes und Chloroform (vgl. S. 1569) ergibt:

$CuCl_2,4NH_3,2H_2O$

C_{Cu}	v	μ	μ_1	$\Delta(\mu-\mu_1)$	C_{NH_3}
0.8408	1.19	64.2	60.2	4.0	0.0200
0.4204	2.38	72.9	69.6	3.3	0.01088
0.2102	4.76	80.6	77.6	3.0	0.00628

$CuCl_2,4NH_3,2H_2O$ + NaCl

C_{Cu}	C_{NaCl}	μ_2	μ_3	$\Delta(\mu_2-\mu_3)$	$C^1_{NH_3}$	$\Delta(C^1-C)$
0.8408	3.6378	113.1	107.8	5.3	0.0210	0.0010
0.8408	7.2756	89.0	86.6	2.4	0.0201	0.0001
26.906	29.1025	165.3	159.8	5.5	0.0035	

PUDSCHIES.

Zu S. 926, Schluß von Abschnitt β^3). — PUDSCHIES fand 26.61 % Cu, 29.64 Cl, 28.35 NH_3 (ber. wie BOUZAT).

C, b^2, β^1) *Ammoniumcuprichlorid.* $2NH_4Cl,CuCl_2,2H_2O$. Zu S. 929, Z. 14 v. u. — D. 1.963. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 127).

Zu S. 931, Z. 2 v. o. — Ueber Aetzung von Fe mit der Lsg. für makroskopische Prüfungen vgl. E. HEYN; KRUFT (*St. u. Eisen* **28**, (1908) 1827; **29**, (1909) 517).

C, c) *Ammoniumcuprichlorid-Ammoniak.* $2NH_4Cl,CuCl_2,2NH_3$. — Zu S. 931, Z. 6 v. u. — Hinter „Kristalle" ist einzufügen: RITTHAUSEN. — 2. Läßt sich direkt aus NH_4Cl und $CuCl_2$ nicht darstellen. Ist vielleicht als ein spezieller Punkt in dem labilen Teil der Mischungsreihe aufzufassen. Versetzt man gesättigte Lsg. von NH_4Cl mit wenig $CuSO_4$ und so viel NH_3, daß die Fl. danach riecht, so erhält man bei freiwilligem Verdunsten völlig isotrope blaugrüne Mischkristalle, die verschieden sind von den anormalen Mischkristallen LEHMANN's (*Molekularphysik* I, 427), kristallographisch dem NH_4Cl sehr nahe stehen, in dem jedenfalls NH_4 durch $Cu(NH_3)_2Cl$ oder $Cu(NH_3)_4Cl$ isomorph vertreten ist. SOMMERFELDT (*N. Jahrb. Miner.* **1902**, II, 54). — 3. Man leitet in die Lsg. von $2NH_4Cl,CuCl_2,2H_2O$ in konz. wss. NH_4Cl oder in die Mutterlauge von der Darst. NH_3 und wäscht das bald aus der klaren Lsg. (bei Abwesenheit von NH_4Cl fällt basisches Salz) abgeschiedene kristallinische Prod. mit Alkohol. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 37).

Zu S. 931, Z. 5 v. u. — Nach (3) tiefgrün, kristallinisch, u. Mk. durchsichtige prismatische Nadeln. PUDSCHIES.

Zu S. 931, Z. 2 v. u. — W. zers. unter B. von basischem Ammoniumsalz, daher mit A. zu waschen. PUDSCHIES.

Zu S. 932, hinter Z. 7 v. o. — PUDSCHIES fand 24.35 % NH_3, 22.58 Cu, 51.42 Cl (ber. 24.17, 22.91, 51.64).

V, A. *Cuprioxychlorid-Ammoniak.* — Zu S. 932, Z. 9. v. o. — Die Formel muß heißen: $2CuO,CuCl_2,2NH_3,3H_2O$. — Man läßt die gesättigte Lsg. von $CuCl_2,4NH_3,2H_2O$ allein oder nach Zusatz von W. oder von konz. KCl-Lsg. an der Luft stehen. Die Abscheidung dauert längere Zeit, erfolgt durch KCl viel eher als durch W. — Grünblau, kristallinisch. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 37).

Auf S. 932 ist am Schluß von Abschnitt V., A. einzuschalten:

	Berechnet.	PUDSCHIES. Gefunden.
Cu	49.96	49.84
Cl	18.56	18.48
NH_3	8.94	8.73

Die teilweise Neutralisation der Lsg. von $CuCl_2,4NH_3$ durch HNO_3 liefert ein grünes Prod., das 52.37 % Cu, 16.31 Cl, 6.38 NH_3 enthält. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 39).

Kupfer und Brom. I, C, a). *Cupribromid.* $CuBr_2$. — Zu S. 936, Z. 1 von Abschnitt C, a). — *Molekulargewicht* in Methylacetat 195. H. STEINER; J. SCHROEDER u. H. STEINER.

Zu S. 936, Z. 2 von Abschnitt C, a). — *Bildungswärme* 343 Kal., HERSCHKOWITSCH (*Z. physik. Chem.* 27, (1898) 160); 326 Kal., THOMSEN.

Zu S. 937, Z. 3 von Abschnitt b). — (Cu,Br_2,aq) 39484 cal. LOUGUININE u. SCHUKAREFF (*Arch. phys. nat.* [4] **15**, (1903) 57).

Zu S. 937, Z. 8 v. u. — Dissoziation und molekulare Leitfähigkeit (a. a. O. Zahlen auch für 13.3° und 35°) nach H. C. JONES u. C. A. JACOBSON (*Am. Chem. J.* **40**, (1908) 385):

v	Dissoziation in %		Mol. Leitfähigkeit		Temperaturkoeffizienten		
	0°	25°	0°	25°	0° bis 13.3°	13.3° bis 25°	25° bis 35°
2	57.3	55.7	75.27	135.3	2.16	2.68	2.08
8	69.5	69.9	91 31	169.6	2.99	3.30	3.42
16	75.6	75.4	99.30	183.0	3.17	3.50	3.73
32	79.9	80.1	105.0	194.3	3.37	3.75	3.98
128	90.0	90.6	122.2	220.0	3.82	4.35	4.60
512	93.0	95.1	125.4	230.8	4.14	4.37	4.76
1024	95.4	97.5	131.4	236.6	4.19	4.73	4.93
2048	100.0	100.0		242.7	4.22	4.72	5.23
4096				248.8			5.14
8192				274.8			5.03

III, A, b) *Cuprioxybromid.* $3CuO,CuBr_2,3H_2O$. — Zu S. 939, Z. 8 v. u. — 9. Wie $3CuO,CuCl_2,4H_2O$ (s. vorher) durch KBr. TSCHIRWINSKI.

Zu S. 940, Z. 3 v. o. — Nach (9) smaragdgrüne durchsichtige glänzende rhombische Täfelchen, optisch negativ, deutlich pleochroitisch, vollkommen spaltbar nach {010}. TSCHIRWINSKI.

Zu S. 940, Analysen vor Verb. B. — Gef. 49.10 % Cu, 30.15 Br. TSCHIRWINSKI.

IV, A, b) *Cupribromid-Ammoniak.* — Zu S. 941, Z. 9 v. u., vor *α*) einzuschieben. — Alle Lsgg. von $CuBr_2$ in wss. NH_3 enthalten als Chromophor ausschließlich $Cu(NH_3)_4$ mit den unter $CuSO_4,4NH_3$ (Nachtrag, S. 1577) angegebenen Absorptionswerten. HANTZSCH u. ROBERTSON (*Ber.* **41**, (1908) 4332).

IV, A, b, *β*). $CuBr_2,3NH_3$. — Zu S. 942. Z. 9 v. o. — Die Verb. konnte nicht erhalten werden. Dafür, daß sie in Lsg. existiert, spricht der Farbenumschlag der Lsg. von

$CuBr_2,4NH_3$ von Violett in Blau durch Erwärmen oder durch Zusatz von NH_4Br (in letzterem Falle vor Abscheidung von γ)). Wird die Erwärmung nur kurze Zeit fortgesetzt, so erscheint beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 42).

IV, A, b, γ). $3CuBr_2,10NH_3$. — Zu S. 942, Z. 1 von Abschnitt γ). — Ist offenbar $2CuBr_2,3NH_3 + CuBr_2,4NH_3$. PUDSCHIES.

Zu S. 942, anschließend an Darst. (2) von γ). — 3. Man erwärmt eine gesättigte Lsg. von $CuBr_2,4NH_3$ auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Ausscheidung von blauem basischen Salz und versetzt die davon abgegossene Lsg. mit abs. A. — 4. Entsteht aus $CuBr_2,4NH_3$ auch beim Liegen an der Luft, durch fortgesetztes Ausschütteln der gesättigten Lsg. mit Ae. oder Chloroform und zuweilen in schön ausgebildeten Kristallen beim Ueberschichten der gesättigten Lsg. mit Ae. im Exsikkator über H_2SO_4 oder (neben basischem Ammoniumsalz) aus verd. Lsg., sobald die Hydrolyse die Konzentration an NH_4Br genügend stark gemacht hat (vgl. Darst. (2)).

Zu S. 942, Z. 8 von Abschnitt γ). — Wird an feuchter Luft grün. PUDSCHIES.

Zu S. 942, vor den Analysen von γ). — Ueber Umsetzungen mit $NaC_2H_3O_2$ und $K_2C_2O_4$ siehe bei Cu und C (Nachtrag, S. 1589). PUDSCHIES.

Zu S. 942, Schluß von γ). — PUDSCHIES fand nach (3) 22.63 % Cu, 56.96 Br, 20.49 NH_3 (ber. 22.68, 57.04, 20.28).

Auf S. 942 ist hinter γ) einzuschieben:

γ¹) $CuBr_2,4NH_3,H_2O$. — Man löst $Cu(C_2H_3O_2)_2$ eben in konz. NH_3, sättigt die tiefblaue Fl. mit NH_3-Gas, kühlt ab und setzt mehr als die äqu. Menge KBr in konz. Lsg. zu. — Dunkelblau, kristallinisch. Geht an der Luft sehr leicht in schwarzes γ) (siehe S. 942 u. oben) über. 100 T. W. lösen bei 25° 69.03 T. $CuBr_2,4NH_3$. Die *Leitfähigkeit* bei 18° beträgt:

v	1.662	3.324	6.648	13.296	26.592	53.184
μ	65.5	75.7	83.7	92.0	99.6	Nd.

Die *Verteilung von NH_3* zwischen der Lsg. des Salzes und Chloroform (vgl. S. 1569) ergibt:

$CuBr_2,4NH_3,H_2O$

C_{Cu}	v	μ	μ_1	$\Delta(\mu-\mu_1)$	C_{NH_3}
0.6670	1.50	64.1	60.4	3.7	0.01578

$CuBr_2,4NH_3,H_2O + KBr$

C_{Cu}	C_{KBr}	μ_2	μ_3	$\Delta(\mu_2-\mu_3)$	$C^1_{NH_3}$	$\Delta(C^1-C)$
0.6670	0.6676	135.9	128.2	7.7	0.0164	0.00062

Ueber Einw. von Ae. und Chloroform siehe oben bei γ). PUDSCHIES (*a. a. O.*, 39).

	Berechnet.	PUDSCHIES. Gefunden.
Cu	20.53	20.27
Br	51.62	51.51
NH_3	22.04	21.96

V., A. *Cuprioxybromid-Ammoniak.* $2CuO,CuBr_2,2NH_3,3H_2O$. — Zu S. 943, Z. 2 v. u. — KBr wird in gesättigter Lsg. verwendet. Langsamer erfolgt die Abscheidung durch W. oder beim Stehenlassen der Lsg. von $CuBr_2,4NH_3$, wobei sie zuletzt farblos wird, an der Luft oder über wss. Oxalsäure unter einer Glasglocke. Ggw. von Ammoniumsalz verhindert die Abscheidung. Setzt man mehr als das gleiche Vol. W. zu konz. Lsg. von $CuBr_2,4NH_3$, so werden die Prodd. unter fortschreitender Hydrolyse, die schließlich zu $Cu(OH)_2$ führt, immer ärmer an NH_3 und heller. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 40).

Kupfer und Jod. I, A. *Cuprojodid.* CuJ. — Auf S. 946, Z. 6 v. o. ist hinter Darst. (9) einzufügen. — 9a. Zweckmäßigste Darst.: Man mischt in wss.

Lsg. 30 g $CuSO_4,5H_2O$, 16 g KJ und 25 g $Na_2S_2O_3$, wäscht den Nd. wiederholt durch Dekantieren, saugt ab, wäscht mit A. und trocknet in der Luftleere über H_2SO_4. MANCHOT u. FRIEND (*Ann.* **359**, (1908) 119).

Zu S. 946, Z. 2 von Abschnitt b). —, nahezu rein weiß, allmählich bräunlich, MANCHOT u. FRIEND.

Zu S. 947, letzte Zeile. — Aus 0.3643 g gef. 0.1205 g Cu (ber. 0.1215). MANCHOT u. FRIEND.

II, A, b) *Cuprioxyjodide.* — Auf S. 949, Abschnitt II, A, b) ist vor α) einzuschieben:

α^0) $3CuO,CuJ_2,xH_2O$. — Wie $3CuO,CuCl_2,4H_2O$ (s. S. 1580) durch KJ. — Bläulichgrünes, deutlich kristallinisches Pulver. TSCHIRWINSKI.

III, A, c). *Cuprijodid-Ammoniake.* — Auf S. 953 ist vor α) einzufügen:

α^0) $CuJ_2,3NH_3$. — Ist vollständig rein noch nicht erhalten worden. — Man erwärmt eine mit KJ versetzte Lsg. von $CuJ_2,4NH_3$ auf dem Wasserbade und gibt nach einiger Zeit abs. A. zu. Bildet sich auch schon beim Stehen der verd. Lsg. von $CuJ_2,4NH_3$ (oder beim Erwärmen, wobei sie (vgl. S. 954) stahlblau wird), später scheidet sich auch $3CuJ_2,10NH_3$ ab. Dieses ist nicht vollständig in vorliegende Verb. überführbar. — Grün, kristallinisch. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 47).

α) $3CuJ_2,10NH_3$. — Zu S. 953, Schluß von Darst. (2) der Verb. c, α). — Bildet sich aus $CuJ_2,4NH_3,H_2O$ auch beim Liegen an der Luft und aus seiner gesättigten Lsg., wenn diese mit großer Oberfläche stehen gelassen wird. PUDSCHIES.

β) $CuJ_2,4NH_3,H_2O$. — Zu S. 954, Z. 3 v. o. — Man sättigt die konz. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in starkem wss. NH_3 mit NH_3-Gas und fällt mit konz. wss. KJ. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 44).

Zu S. 954, Z. 3 des zweiten Absatzes. — Bei langsamer Kristallisation ultramarinblaue Oktaeder. PUDSCHIES.

Zu S. 954, Z. 14 des zweiten Absatzes. — 100 T. W. lösen bei 25° 36.32 T. $CuJ_2,4NH_3$. — Die *Leitfähigkeit* der Lsgg. bei 18° ist:

v	1.907	3.814	7.628	15.256	30.512	61.024
μ	65.7	73.9	82.5	89.5	98.8	Nd.

Sie ändert sich (v = 0.844) von 62.4 bei 25° auf 68.4 bei 30°, 74.3 bei 35°, 80.5 bei 40°, 91.6 bei 50°, 102.6 bei 60°, 116.7 bei 75° und nimmt nach dem Abkühlen auf 25° fast genau den ursprünglichen Wert wieder an. — Die *Verteilung von NH_3* zwischen der Lsg. des Salzes und Chloroform beim Ausschütteln damit (vgl. S. 1569) ergibt:

$CuJ_2,4NH_3,H_2O$

C_{Cu}	v	μ	μ_1	$\Delta(\mu-\mu_1)$	C_{NH_3}
0.5244	1.907	65.7	61.7	4.0	0.01637
0.2622	3.814	73.9	69.4	4.5	0.00906
0.1311	7.628	82.5	77.0	5.5	0.00445
0.0655	15.256	89.5	84.3	5.2	0.00292

$CuJ_2,4NH_3$ + KJ

C_{Cu}	C_{KJ}	μ_2	μ_3	$\Delta(\mu_2-\mu_3)$	C'_{NH_3}	$\Delta(C'-C)$
0.2622	0.2622	118.4	112.2	6.2	0.00914	0.00008
0.2622	0.1311	96.5	91.2	5.3	0.00913	0.00007

Ueber Umsetzungen siehe vorher. PUDSCHIES.

Zu S. 954, Schluß von Abschnitt β). — PUDSCHIES fand 15.55 % Cu, 62.75 J, 16.65 NH_3 (ber. 15.77, 62.90, 16.93).

Kupfer und Phosphor. I. *Kupferphosphide.* A. *Allgemeines.* — Zu S. 959, Z. 6 v. o. — Phosphorkupfer mit 0.95 % P hat die elektrische Leitfähigkeit 23.644 − 0.031238 t + 0.00003882 t²; mit 2.5 % P 7.322 − 0.003487 t + 0.000001062 t². MATTHIESSEN u. C. VOGT (*Pogg.* **122**, (1864) 19).

Zu S. 959, Z. 20 v. o. — Zwischen den Kupfer-Kristalliten und dem Eutektikum Cu : Kupferphosphid sondert sich aus letzterem ein Gürtel

von weißem Kupferphosphid aus, so daß schließlich die Cu-Kristalle höher prozentig werden, als es dem Gleichgewicht entspricht, und bei niedrigem Gehalt an P das Eutektikum verschwindet. In den Legierungen mit freiem Phosphid sind die Kristalle von Cu_3P in unmittelbarer Berührung mit dem Eutektischen; sie scheiden sich längs des Kupferphosphid-Zweiges der Erstarrungspunktkurve bis jenseits des Eutektischen aus. HUNTINGTON u. DESCH (*Trans. Faraday Soc.* 4, (1908) 51).

B. *Produkte mit verschiedenem Phosphorgehalt.* — Zu S. 959, Z. 2 von Abschnitt B, a). — Unter gewöhnlichem Druck ist bei 15 % P die Legierungsgrenze. HUNTINGTON u. DESCH.

II, D. *Cuprisubphosphat.* $Cu_2P_2O_6,6H_2O$. — Zu S. 969, Z. 3 bis 6 v. o. — Die Stelle ist folgendermaßen zu erweitern: Man gießt unter Umrühren eine Lsg. von 15.7 g $Na_2H_2P_2O_6,6H_2O$ in eine Lsg. von 25 g $CuSO_4,5H_2O$, filtriert, wäscht mit h. W. und trocknet auf Fließpapier an der Luft. Die frei werdende H_2SO_4 hält einen Teil der Verb. in Lsg. — Hellblaues Pulver. Verliert über H_2SO_4 3.5 % an Gewicht (und erhält einen grünlichen Ton), durch zweistündiges Erhitzen auf 100° 5 Mol. H_2O unter Grünfärbung. Gibt beim Glühen eine grünlichblaue Schmelze, die Porzellan angreift; Gewichtsverlust 26.41 % (für B. von $Cu_2P_2O_7$ ber. 23.43). DRAWE (*Einige neue Salze der Unterphosphorsäure, Dissert., Rostock (Görlitz)* 1888, 35).

	Berechnet.	DRAWE. Gefunden.	
Cu	32.25	32.36	
P_2O_6	40.13	39.96	40.76

F. *Cupripyrophosphate.* b) *Normales.* $Cu_2P_2O_7$. — Zu S. 972, Z. 10 v. o. — 3. Entsteht häufig bei der Darst. von $Cu_3(P_3O_9)_2$ (s. S. 975).

J. *Cuprimetaphosphate.* b) *Trimetaphosphat.* $Cu_3(P_3O_9)_2,9H_2O$. — Zu S. 975, Z. 7 von Verb. b). — Die Analysenzahlen von TAMMANN sprechen für eine erhebliche Verunreinigung seines Präparats durch $Cu_2P_2O_7$. VON KNORRE (*Z. anorg. Chem.* 24, (1900) 387).

III. *Kupfer, Phosphor und Stickstoff.* — Auf S. 977 ist vor C. einzuschalten:

B[1]. *Cupriimidodiphosphate.* — Es scheinen mehrere zu existieren. Der hellblaue amorphe Nd., den $CuSO_4$ in der Lsg. des Natriumsalzes (II, 1, 406) gibt, löst sich in einem Ueberschusse des letzteren und wird durch einen Ueberschuß von $CuSO_4$, aber unvollständig, wieder gefällt. L. in KOH zu einer violetten Lsg. Das lösliche Natriumdoppelsalz wird beim Erhitzen der wss. Lsg. teilweise gefällt. Der Nd. durch überschüssiges $CuSO_4$ ist ll. in k. wss. CH_3CO_2H oder wss. SO_2 und wird beim Erhitzen der Lsgg. vorübergehend wieder gefällt, wenn sie nicht zu verd. und zu stark sauer sind; in diesem Falle kristallisiert bei langem Erhitzen etwas $Cu_2P_2O_7$ aus. Derselbe vorübergehende Nd. wird in kleinerer Menge beim Erhitzen der Lsg. in sehr verd. HNO_3 erhalten. STOCKES (*Am. Chem. J.* 18, (1896) 661).

D, a, α). *Cupriorthophosphat-Ammoniake.* — Zu S. 977, Verb. a, α). — Die Analysenzahlen sind nicht von JÖRGENSEN, sondern von SCHIFF berechnet.

D, b, β). *Cupripyrophosphat-Ammoniake.* — Z. S. 978, Verb. b, β). — Wie vorher.

Kupfer und Bor. B. *Kupferborate.* — Zu S. 983, Z. 3 von Abschnitt B. — Mit Lsg. von H_3BO_4 um die Kathode und Cuprisalz-Lsg. um die Anode erhält man wahrscheinlich kein Borat. M. G. LEVI u. CASTELLANI (*Atti dei Linc.* [5] 17, (1908), II, 613).

Kupfer und Kohlenstoff. I, B, a) *Cuproacetylid.* — Auf S. 985, Z. 1 von Abschnitt I, B, a) ist vor Cu_2C_2 einzufügen. — Der durch C_2H_2 in Lsgg. von Cuprisalzen, die mit Reduktionsmitteln (z. B. NH_2OH) versetzt sind, entstehende Nd. ist frisch bereitet Cu_2C_2,H_2O [im Hauptteil (S. 988) als Cu_2O,C_2H_2

beschrieben, P.], scharf getrocknet Cu_2C_2. SCHEIBER (mit FLEBBE) (*Ber.* **41**, (1908) 3816).

Zu S. 985, Z. 2 von Abschnitt I, B, a, α). — Hinter „erhalten" ist einzufügen: E. H. KEISER.

Zu S. 986, Schluß des ersten Absatzes. — 8. Erwärmt man frisch gefälltes und mit A. und Ae. vorgetrocknetes Cu_2C_2,H_2O über $CaCl_2$ etwa 2 Stdn. lang auf 100^0, so geht es quantitativ in Cu_2C_2 über. SCHEIBER.

Zu S. 986, Anfang des zweiten Absatzes. — Viele Eigenschaften sind wie die des Cu_2C_2,H_2O, von dem das Prod. früher nicht scharf genug unterschieden wurde. P.

Zu S. 986, Z. 13 v. u. — Beim Behandeln mit verd. HCl bleiben kleine schwarze Flocken zurück, die (durch Oxydation bei der Darst. entstandener) C sind, KEISER; die nur etwa 65 % C, sonst H und O enthalten und als ein erst bei der Zers. gebildetes humoides Prod. anzusprechen sind. SCHEIBER. Vgl. a. S. 989 und Nachträge dazu.

Zu S. 986, Z. 3 v. u. — In einem trockenen 72 Stdn. alten Präparat wurde gef. Cu : C = 1 : 1.03. SCHEIBER.

II, A. $Cu_3C_{44}H_{64}$. — Zu S. 987, Z. 19 v. u. — Das C_2H_2 kann zu Darst. der plastischen M. mit O oder das Cu mit O abgebenden Substanzen gemischt werden. HORWITZ (*D. R.-P.* 205705 (1907)).

III, A, a) Cu_2O,C_2H_2. *Cuprooxyd-Acetylen.* — Zu S. 988, Z. 2 von Abschnitt III, A, a). — Oder Cu_2C_2,H_2O. *Cuproacetylidhydrat.*

Zu S. 988, Z. 7 von Abschnitt III, A, a). — Ist nach BLOCHMANN Cu_2C_2,H_2O, nach SCHEIBER, nach dem die Eigenschaften mit der Formel MAKOWKA's nicht in Einklang stehen, CH⋮C.Cu.Cu.OH [vgl. SCHIERL].

Zu S. 988, Abschnitt III, A, a), Schluß von Darst. (2). — Der aus heißer mit NH_2OH versetzter Lsg. von Cuprisalzen durch C_2H_2 gefällte Nd. wird h. filtriert, h. ausgewaschen, mit A. und Ae. behandelt, auf Thon abgepreßt und im Exsikkator über öfter erneuertem $CaCl_2$ aufbewahrt. (Gef. 51.58, 77.09, 76.56, 76.10, 75.75 % Cu bei 1, 2, 9, 13, 28 Tagen alten Präparaten; ber. 75.11). Behandelt man wie vor, bewahrt zwei Tage lang in der Luftleere über H_2SO_4 und P_2O_5 auf und dann noch vier Tage bei gewöhnlichem Druck, so wird eine geringe Menge Cu_2C_2 gebildet. SCHEIBER.

Zu S. 988, Z. 8 v. u. — Die humusartige Substanz entsteht nicht durch Isomerisation, sondern sekundär (wie auch in frischen Prodd.) durch Einw. der Säure. SCHEIBER.

Zu S. 988, Z. 2 v. u. — Bei der Zers. durch H_2S, durch die in der Kälte sofort reichlich C_2H_2 frei wird, (auch durch NH_4SH und KSH, SCHEIBER) bleibt Cu_2S mit organischer Substanz zurück, die Cuprosulfidacetylid ist, BERTHELOT (*Ann.* **138**, (1866) 249), deren Natur (humoide?) noch nicht festgestellt ist. SCHEIBER.

Zu S. 989, Z. 13 v. o. — Bei der Zers. durch HCl entsteht neben C_2H_2 Diacetylen, RÖMER, NOYES u. TUCKER (*Am. Chem. J.* **19**, (1897) 123) und Vinylchlorid, ZEISEL (*Ann.* **191**, (1878) 368), kein Acetaldehyd, SCHEIBER, und hinterbleibt ein schwarzes lockeres amorphes Pulver, BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [4] **9**, (1866) 387) [vgl. a. vorher bei Cu_2C_2], das sich in keinem der üblichen Mittel löst und bei der Zers. durch h. verd. HCl nach dem Waschen mit sd. W., Abpressen auf Thon und mehrtägigem Trocknen in der Luftleere über H_2SO_4 und P_2O_5 kein Cu, 65.06 bzw. 64.85 % C, 4.11 bzw. 3.57 % H (für $(C_{11}H_8O_4)x$ ber. 64.70, 3.92) enthält [vgl. a. Verb. III, A, b) und III, A, c) (S. 989)]. SCHEIBER.

Zu S. 989, Schluß von Abschnitt III, A, a). — In frisch bereiteten Prodd. [über ältere vgl. oben] gef. Cu : C = 1 : 0.985, 1 : 1.018, 1 : 1.021. SCHEIBER.

Zu S. 989, Z. 15 u. 13 v. u. — Statt γ) lies c).

B, 2. *Cuprikarbonate.* a) *Basische.* — Zu S. 991, Z. 5 und 7 v. o. — Vor „beständigere" ist „eine" einzuschalten. Statt „besitzen" lies „besitzt".

Zu S. 991, Z. 8 v. o. — Dies rührt daher, daß, wenn die wirksame M. des festen Karbonats und des W. konstant sind, das Gleichgewicht $\frac{Cu^2 \times HCO_3{}^4}{H_2CO_3{}^3} = K$ ist; geringe Mengen von $CaSO_4$ und NaCl stören nicht, größere erhöhen die Löslichkeit wenig. SEYLER (*Analyst* **33**, (1908) 454; *C.-B.* **1909**, I, 402).

Zu S. 991, Ende des ersten Absatzes. — Mäßig konz. Lsg. von $FeCl_2$ bildet [aus welchem Karbonat?] Fe_2O_3 sowie gleiche Mol. CuCl und $CuCl_2$; das bei Einw. von $FeCl_3$ entstehende Fe_2O_3 hält CuO zurück. H. MEYER (*Berg- u. hüttenm. Ztg.* 21, (1862) 182).

ζ^2) $2CuO,CO_2,H_2O$. — Zu S. 992, Z. 3 von Darst. (2). — Hinter „einleitet" ist einzuschieben: PROUST (*Ann. Chim.* **32**, (1800) 40).

Zu S. 992, hinter Darst. (4) einzuschieben. — 4a. Fällt man 0.5 n. Lsg. von Na_2CO_3 bei 50° mit der äquivalenten Menge 0.5 n. Lsg. von $CuSO_4$, läßt über Nacht stehen, filtriert und wäscht, suspendiert den feuchten Nd. (in dem $CuO : CO_2 = 1.000 : 0.411$ ist) in W., behandelt 3 Tage lang mit CO_2 unter einem etwas größeren als Atmosphärendruck und trocknet bei 100°, so ist in dem Prod. (vgl. S. 991) $CuO : CO_2 : H_2O = 1.000 : 0.515 : 0.603$. E. E. FREE (*J. Am. Chem. Soc.* **30**, (1908) 1368).

Zu S. 993, Darst. (9). — Man elektrolysiert verd. Karbonat-Lsgg. mit Cu als Anode. LISMANN (*D. R.-P.* 93543 (1896)).

Zu S. 993, Z. 9 des zweiten Absatzes. — Hinter „Kristallen" ist einzuschieben: sehr feine Nadeln, LACROIX (*Bull. soc. franç. minér.* **31**, (1908) 247).

Zu S. 993, Z. 2 v. u. — Die Löslichkeit des nach (4a) dargestellten Prod. in W., das CO_2 enthält, beträgt (x T. in 1000000 T.):

CO_2	0	157	277	348	743	859	961	1158	1224	1268	1549
Cu in Lsg.	1.5	8.3	13.7	17.0	25.7	28.0	31.0	33.7	34.8	35.3	39.7;

bei Ggw. von NaCl:

NaCl	0	10	50	100	500	10000
CO_2	1268	1404	1158	1326	1255	1276
Cu in Lsg.	35	38	35	36	39	58

Die Löslichkeit in W., die bei 1200 T. CO_2 in 1000000 T. 35 T. Cu beträgt, ist bei (x T. in 1000000 T.) 10 T. Na_2SO_4 32, 100 : 37, 1000 : 47, 10000 : 58; bei 10 T. Na_2CO_3 27, 100 : 10, 1000 : 1, 10000 : 0.7; bei 10 T. $CaSO_4$ 32, 100 : 32, 2085 (gesättigt): 36; bei 10 T. $CaCO_3$ 25, 100 : 7, 1125 : 1.4. E. E. FREE. Vgl. a. SKINNER (*J. Am. Chem. Soc.* **28**, (1906) 361).

d, β) *Cuprikarbonat-Ammoniake.* Auf S. 997 ist hinter Verb. β^1) einzuschieben:

β^1, a) $CuCO_3,4NH_3$. — Eine ammoniakalische Lsg. von $CuCO_3$ [von welcher Konzentration? P.] hat bei 18° folgende *Leitfähigkeiten*:

v	9.636	19.272	38.544	77.088	154.176
μ	42.4	44.6	46.2	51.4	Nd.

Die *Verteilung von NH_3* zwischen der Lsg. des Salzes und Chloroform beim Ausschütteln mit diesem (vgl. S. 1569) ergibt:

$CuCO_3,4NH_3$

C_{Cu}	v	μ	μ_1	$\Delta(\mu\text{-}\mu_1)$	C_{NH_3}
0.1038	9.636	42.4	41.1	1.3	0.04239
0.0519	19.272	44.6	42.4	2.2	0.02098

$CuCO_3,4NH_3 + K_2CO_3$

C_{Cu}	$C_{K_2CO_3}$	μ_2	μ_3	$\Delta(\mu_2\text{-}\mu_3)$	$C^1_{NH_3}$	$\Delta(C^1\text{-}C)$
0.1038	0.5	324.8	316.8	8.3	0.04853	0.00614
0.0519	0.25	364.0	350.8	13.2	0.02283	0.00185

PUDSCHIES (*Zur Kenntnis der Kupferammoniaksalze, Dissert., Strassb.* [o. J.], 57).

C, 2, b, β^1) *Cupriacetat.* $Cu(C_2H_3O_2)_2,H_2O$. — Zu S. 1001, Z. 1 v. u. — Die Lsg. in W. enthält einen durch Addition von H_2O an $Cu(OAc)_2$ entstandenen Komplex. HANTZSCH u. ROBERTSON (*Ber.* **41**, (1908) 4334).

Z. S. 1002, Z. 5 v. o. — Die wss. Lsg. enthält nicht $Cu^{\cdot\cdot}$-Ionen, sondern selbst bei großer Verdünnung $Cu(OAc)^{\cdot}$-Ionen, SIDZWICK u. TIZARD (*J. Chem. Soc.* **93**, (1908) 187), wohl richtiger $\left[Cu{}^{OAc}_{(OH_2)_3}\right]^{\cdot}$-Ionen. HANTZSCH u. ROBERTSON.

Zu S. 1002, Z. 10 v. u. — L. in Alkoholen mit smaragdgrüner Farbe, die mit zunehmendem Mol.-Gewicht der Alkohole immer gelbstichiger wird. Dies und die verschiedene Absorption der Lsgg. (bei der violetten Hg-Linie $\lambda = 404$ für die Lsg. in Methylalkohol 22, Aethylalkohol 26, Amylalkohol 55) deutet darauf hin, daß die Alkohole an der B. der Komplexe beteiligt sind. Hantzsch u. Robertson.

3. *Cupriacetat-Ammoniake.* — Auf S. 1003 ist am Anfang von Abschnitt 3. einzuschieben. — In allen (auch den alkoh.) tiefblauen ammoniakalischen Lsgg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ ist $[Cu(NH_3)_4](OAc)_2$ vorhanden; der Komplex hat dieselben Absorptionsverhältnisse wie $Cu(NH_3)_4$ in $CuSO_4,4NH_3$ (Nachtrag, S. 1577). Hantzsch u. Robertson.

a) $Cu(C_2H_3O_2)_2,2NH_3$. α) *Wasserfrei.* — Zu S. 1003, vor Darst. (1) von α) einzufügen. — Beim Abkühlen der w. konz. Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in NH_3. Pudschies (*a. a. O.*, 55).

Zu S. 1003, Z. 9 v. u. — Blaue Kristalle. Pudschies.

Zu S. 1003, letzte Zeile. — Pudschies fand 29.30 % Cu, 16.01 NH_3 (ber. 29.47, 15.82).

b) $Cu(C_2H_3O_2)_2,4NH_3$. — Zu S. 1004, Ende der Darst. (1) von b). — Aus sehr gesättigter Lsg. von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ in NH_3 scheiden sich in einer Kältemischung tiefdunkelblaue Kristalle (dieser Verb.?) ab, die bei gewöhnlicher Temp. in NH_3-Atmosphäre auf Thon schnell in a, α) übergehen. Pudschies.

Zu S. 1004, Z. 8 von Abschnitt b). — Zeichnet sich durch große Löslichkeit aus. Pudschies.

D. 4. *Cuprioxalat-Ammoniake.* b, β) $CuC_2O_4,2NH_3,2H_2O$. — Auf S. 1008 ist hinter Darst. (3) anzufügen. — 4. Man läßt das Gemisch gleicher Vol. konz. wss. Lsgg. von $CuJ_2,4NH_3$ und $K_2C_2O_4$ langsam kristallisieren. Pudschies (*a. a. O.*, 47).

Zu S. 1008. Z. 15 v. o. — Die Kristalle sind durch das Auftreten von staurolithischen Zwillingen, die unter 60° zueinander geneigt sind, leicht zu identifizieren. — An der Luft längere Zeit beständig. Pudschies.

Zu S. 1008, Z. 20 v. o. — Beim längeren Stehen über H_2SO_4 wurde gef.: Gewichtsverlust 20.33 % (ber. für 4 Mol. H_2O und 1 Mol. NH_3 20.14). Pudschies.

Zu S. 1008, Ende der Verb. β). — Pudschies fand 28.27 % Cu, 40.12 C_2O_4, 15.62 NH_3 (ber. 28.51, 39.82, 15.74).

c) $CuC_2O_4,4NH_3,2H_2O$. — Zu S. 1008, Z. 5 von Abschnitt c). — Aus stark ammoniakalischer Lsg. von CuC_2O_4 durch wenig A. Das Salz wurde nicht analysiert [so daß nach S. 1008 es zweifelhaft ist, ob es so entsteht, P.]. Pudschies.

Zu S. 1008, Z. 7 von Abschnitt c). — Dunkelblaue Nadeln. Pudschies.

Zu S. 1008, vor den Analysen von Verb. c). — Geht in wss. Lsg. selbst bei Ggw. eines geringen Ueberschusses von NH_3 in b, β) über. — Eine blaue ammoniakalische Lsg. von CuC_2O_4 (die diese Verb. enthält) hat bei 18° folgende *Leitfähigkeiten*:

v	3.088	6.176	12.352	24.704
μ	57.1	60.9	65.1	Nd.

Die *Verteilung von* NH_3 zwischen der Lsg. des Salzes und Chloroform beim Ausschütteln damit (vgl. S. 1569) ergibt sich aus:

$CuC_2O_4,4NH_3$

C_{Cu}	v	μ	μ_1	$\Delta(\mu-\mu_1)$	C_{NH_3}
0.3240	3.088	57.1	55.1	2.0	0.06408
0.1620	6.176	60.7	59.7	1.2	0.03168
0.0810	12.352	65.1	62.2	2.9	0.01612

$CuC_2O_4,4NH_3 + K_2C_2O_4$

C_{Cu}	$C_{K_2C_2O_4}$	μ_2	μ_3	$\Delta(\mu_2-\mu_3)$	$C^1_{NH_3}$	$\Delta(C^1-C)$
0.3240	0.5	141.8	142.8	3.0 [? P]	0.07265	0.00863
0.1620	0.25	164.6	160.0	4.6	0.03297	0.00129

PUDSCHIES.

IV, A, d) *Cupricyanid.* — Zu S. 1015, Z. 5 v. u. im Abschnitt d). — L. in Pyridin. J. SCHROEDER (*Rkk. von Metallsalzen in Pyridin, Dissert., Giessen* **1901**, 18).

V, J, a) *Cuprorhodanid.* CuSCN. — Zu S. 1027, Z. 12 des zweiten Absatzes. — Ueberhaupt löst freie HNO_3. KUHN (*Chem. Ztg.* 32, (1908) 1056).

V, K, b) *Cuprirhodanid-Ammoniake.* α) $Cu(SCN)_2,2NH_3$. — Zu S. 1030, hinter Darst. (4) der Verb. α). — 5. Man trägt festes $Cu(SCN)_2,4NH_3$ in eine gesättigte Lsg. von KSCN ein. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 51).

Zu S. 1030, Z. 6 vor den Analysen von α). — Das hellblaue glänzende Prod. ist an der Luft und in W. beständig. PUDSCHIES.

Zu S. 1030, Schluß von Verb. α). — Gef. 29.67 % Cu, 30.16 S, 16.04 NH_3 (ber. 29.72, 29.97, 15.96). PUDSCHIES.

Auf S. 1031 ist hinter Verb. β) einzufügen:

β^1) *Mit* 1 *Mol.* H_2O. — Man versetzt $Cu(C_2H_3O_2)_2$ mit gesättigtem wss. NH_3 und der äqu. Menge KSCN. [Vgl. Darst. (2) von β) auf S. 1030.] — Violette Nadeln. Gibt an der Luft leicht NH_3 ab. W. führt in α) über. 100 T. n/10. NH_3 lösen bei 25° 10.4 T. der wasserfreien Verb. Diese Lsg. hat bei 18° folgende Leitfähigkeiten:

v	3.964	7.928	15.856	31.712	63.424
μ	72.2	79.9	87.1	94.6	Nd.

Verteilungsversuche mit Chloroform siehe a. a. O. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 50).

VIII, A. *Cuprochlorid-Acetylen.* — Zu S. 1032, Z. 6 von Abschnitt A. — Vor a) einzufügen: Die größte Absorption von C_2H_2 durch eine Lsg., die auf 1 Mol. CuCl 3.42 Mol. HCl und 17.5 Mol. H_2O enthält, entspricht der Formel $3CuCl,C_2H_2$; die kleinste (bei höherer Temp.) $5CuCl,C_2H_2$. Es findet Dissoziation unter Eintritt von Gleichgewichtszuständen statt. BERTHELOT (*Ann. Chim. Phys.* [7] **23**, (1901) 34).

VIII, B, b) $CuCl,CO,2H_2O$. — Auf S. 1034 unmittelbar hinter der Formel einschieben. — Eine Lsg., die auf 1 Mol. CuCl 3.42 Mol. HCl und 17.5 Mol. H_2O enthält, absorbiert bei 6.6° und 772 mm Druck ihr 50 faches Vol. CO (ber. für CuCl,CO 55.3 Vol.). BERTHELOT (*a. a. O.*, 32).

IX, c) *Cupribromidacetat-Ammoniake.* α) $CuBr(C_2H_3O_2),2NH_3$. — Zu S. 1036, hinter der Formel der Verb. α). — Ist als $Cu(C_2H_3O_2)_2.CuBr_2,4NH_3$ oder wahrscheinlicher als $Cu(NH_3)_2(C_2H_3O_2)_2,Cu(NH_3)_2Br_2$ aufzufassen. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 44).

Zu S. 1036, Z. 3 des Abschnitts c). — Statt „Ammoniumcupribromid" lies „Ammincupribromid".

Zu S. 1036, hinter Darst. (1) von c, α). — Auch aus $CuBr_2,4NH_3$ durch $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und Alkohol. $Cu(C_2H_3O_2)_2$ läßt sich nicht durch $NaC_2H_3O_2$ ersetzen. Gibt man zu konz. Lsg. von $CuBr_2,4NH_3$, die auf dem Wasserbade gelinde so erwärmt ist, daß W. nicht entweichen kann, pulverisiertes KBr und später $NaC_2H_3O_2$, so wird die Fl. nach längerer Zeit tiefgrün, scheidet aber auf Zusatz von A. kein einheitliches Prod ab. PUDSCHIES.

Auf S. 1036 ist am Schluß von Abschnitt IX. einzufügen:

d) *Cupribromidoxalat-Ammoniak* (?) — $CuBr_2,CuC_2O_4,4NH_3$ konnte nicht erhalten werden. Gibt man zur Lsg. von $CuBr_2,4NH_3$ viel Alkalibromid und eine entsprechende Menge $K_2C_2O_4$, so fällt aus der tiefblauen Lsg. nach einiger Zeit ein hellblauer seidenglänzender Körper, der scheinbar einheitlich, nach der Analyse aber ein Gemenge ist. (Gef. 30.94 % Cu, 6.70 Br, 42.25 C_2O_4, 11.83 NH_3.) PUDSCHIES (*a. a. O.*, 43).

X, e) $CuJ_2,CuC_2O_4,4NH_3,6H_2O$. — Zu S. 1037, Z. 4 v. u. — In letzterem Falle bildet sich zunächst $3CuJ_2,10NH_3$, erst nach längerer Zeit darüber in dicker Schicht diese Verb. Man verwendet z. B. 13.65 g $CuJ_2,4NH_3,H_2O$; 10 g überschüssiges KJ und 2.81 g $K_2C_2O_4$. Sind die Lsgg. nicht möglichst konz., so tritt leicht Hydrolyse ein. PUDSCHIES (*a. a. O.*, 49).

Zu S. 1037, Z. 3 v. u. — W. zers. sofort unter Abscheidung von grünem $CuJ_2,3NH_3$. NH_3 löst blau. PUDSCHIES.

Zu S. 1038, Schluß der Analysen von e). — Gef. 19.55 % Cu, 38.55 J, 13.32 C_2O_4, 10.74 NH_3. PUDSCHIES.

XI. *Verbindungen von Oxyden und Salzen des Kupfers mit organischen Stoffen.*

Auf S. 1038 ist hinter Verb. A^3. einzuschieben:

A a. *Cupriazid-Pyridin.* $CuN_6,2C_5H_5N$. — Man behandelt das grüne Prod., das aus Cuprihydroxyd und N_3H entsteht (vgl. $CuN_6,2NH_3$, S. 1569), mit Pyridin, läßt die dunkelgrüne Lsg. stehen und trocknet die Kristalle auf einer porösen Platte. — Braune sehr feine Nadeln. Nicht so explosiv wie $CuN_6,2NH_3$. Unl. in W., ll. in verd. Säuren. DENNIS u. ISHAM (*J. Am. Chem. Soc.* 29, (1907) 19).

	Berechnet.	DENNIS u. ISHAM. Gefunden.	
Cu	20.78	20.76	20.62
Azid-N	27.53	27.9	27.67
C	39.2	39.56	
H	3.29	3.06	

D^2. *Von Cuprisulfat.* — Auf S. 1046 ist vor Abschnitt 2. einzuschalten:

1^1. *Mit Glykol.* — 1 Mol. Aethylenglykol ersetzt in den Hydraten von Cuprisalzen je 2 Mol. H_2O.

$CuSO_4,2C_2H_4(OH)_2,2H_2O$. — Man erwärmt 5 g fein gepulvertes $CuSO_4,5H_2O$ mit 5 g Aethylenglykol (für die dreifach mol. Menge ber. 3.7 g) auf dem Wasserbade, wobei sich fast alles löst, dekantiert die klare Lsg., läßt einen Tag stehen, löst durch Erwärmen wieder in der Mutterlauge, läßt erkalten, wobei die Mutterlauge fast entfärbt wird, kristallisiert weiter um, saugt ab, wäscht mit k. A. und Ae. und trocknet zuerst über H_2SO_4, dann über P_2O_5. Ausbeute sehr reichlich. — Hellblaue kleine Nadeln. Nimmt bei 60° um 25 % an Gewicht ab, so daß außer den 11.3 % H_2O schon Glykol bzw. ein Umwandlungsprodukt entweicht. Gewichtskonstanz nach längerem Erhitzen auf 125° mit 44.33 % Verlust. Der Rückstand enthält $CuSO_4,H_2O$ und etwas basisches Sulfat. Schmilzt beim Erhitzen im Glühröhrchen zu einer klaren blauen Fl., die bei höherer Temp. brennbare Dämpfe ausstößt und Cu_2O abscheidet. Sll. in W. und in Alkohol. A. GRÜN u. BOCKISCH (*Ber.* 41, (1908) 3470).

	Berechnet.	GRÜN u. BOCKISCH. Gefunden.
Cu	19.88	19.89
SO_4	30.04	30.53
$C_2H_4(OH)_2 + H_2O$	44.45	44.33
C	15.00	15.14
H	5.53	5.01

1^2. *Mit Glycerin.* — Beim Lösen von $CuSO_4,5H_2O$ in Glycerin entsteht ausschließlich das Triglycerinat. Es ist als cyklisches Komplexsalz aufzufassen. Konstitution a. a. O.

$CuSO_4,3C_3H_5(OH)_3,H_2O$. — Man erhitzt 12 g $CuSO_4,5H_2O$ mit 40 g trocknem Glycerin auf dem Wasserbade und fällt die klare dunkelblaue Lsg. mit 95 %ig. A. in Anteilen. Zuerst wird ungefähr das doppelte Vol. A. verbraucht, bei weiterem Zusatz von A. trübt sich die Lsg. und läßt ein blaues Oel fallen. Die über-

stehende Lsg. ist noch stark blau gefärbt. Sie enthält ein anderes Komplexsalz, l. in A., durch Aceton oder Ae. fällbar. Man wäscht das abgeschiedene blaue Oel oft mit A. zur Entfernung von überschüssigem Glycerin und vertreibt den eingeschlossenen A. durch Erwärmen auf dem Wasserbade und durch Erhitzen im Luftbad auf 105°. Ausbeute 25% der berechneten. Kristallisation ist nicht möglich. — Blaue klare M. von der Konsistenz schwach erwärmten Kolophoniums, bei tieferer Temp. glasartig und hart. Wl. in k. W. mit saurer Rk. unter Abscheidung von basischem Salz. Die Lsg. ist unbeständiger als die entsprechende des Ni und Co, aber der Komplex bleibt zum Teil unverändert. Ll. in wss. NH_3 und Alkalien; wl. in A., Glycerin, Pyridin; unl. in Ae. Alkohol löst keine Spur Glycerin. A. GRÜN u. BOCKISCH.

		GRÜN u. BOCKISCH.
Cu	14.01	14.64
SO_4	21.16	20.92
$C_3H_5(OH)_3$	60.85	61.21
H_2O	3.96	
$CuSO_4,3C_3H_5(OH)_3,H_2O$	99.98	

3. *Mit Aethylendiamin.* — Auf S. 1046 ist hinter 3, c) einzufügen:

d) *Aethylendiaminsulfat-Cuprisulfat.* $C_2H_4(NH_2)_2.H_2SO_4,CuSO_4,6H_2O$. — Darst. wie bei der Zink-Verb. GROSSMANN u. SCHÜCK (*Z. anorg. Chem.* **50**, (1906) 28). Monoklin: a : b : c = 0.8722 : 1 : 0.8856; β = 94°43'. m{110}, q{011}, r{101}. Ein Teil der Kristalle ist lang prismatisch nach der c-Achse; einige Kristalle zeigen pseudorhombischen Habitus. (110) : (1$\bar{1}$0) = 82°00'; (011) : (0$\bar{1}\bar{1}$) = 82°52'; (110) : (011) = 61°14'; (110) : (101) = 56°32'; (101) : (011) = 56°16'. Ebene der optischen Achsen ist (010). H. STEINMETZ (*a. a. O.*).

		GROSSMANN u. SCHÜCK.
	Berechnet.	Gefunden.
Cu	14.94	14.60
SO_4	45.10	45.19
H_2O	25.37	25.01

5. *Mit Glykokoll.* — Zu S. 1047, Ende des ersten Absatzes. — Die Quelle zu J. T. BARKER ist *Trans. Faraday Soc.* 3, (1908) 188). Aus dieser ist zu den gemachten Angaben zuzufügen: Der erste Zusatz von Glykokoll zu wss. $CuSO_4$ stört das hydrolytische Gleichgewicht durch B. von undissoziiertem Cupriglykokoll und Vermehrung der freien H_2SO_4; sind so in n/80. Lsg. 10% des $CuSO_4$ umgewandelt, so bewirkt der weitere Zusatz von Glykokoll hauptsächlich die B. komplexer Cupriglykokoll-Kationen (CuG_4). Dies wird durch Messungen der EMKK., der Gefrierpunktserniedrigungen und der Leitfähigkeiten, sowie durch Kristallisationen bestätigt. Die EMK. von Konzentrationsketten, die in bezug auf $CuSO_4$ n/80. bis n/300., in bezug auf Glykokoll $^5/_2$ bis $^2/_3$ bzw. $^5/_4$ bis $^1/_3$ n. sind, beträgt 0.0335 bis 0.0327. Daraus berechnet sich, daß sich mit 1 At. Cu im Mittel 3.72 Mol. Glykokoll verbinden. Dagegen ergeben die Gefrierpunktserhöhungen, die bei 0.00086 bis 0.00298 g-Mol. $CuSO_4$ in 100 g W. und 89.5 bis 33.3 Mol. Glykokoll auf 1 Mol. $CuSO_4$ 0.021° bis 0.0643° betragen, 3.0 bis 3.3. Dieselben Werte erhält man aus der Best. der EMK. bei n/80. bis n/160. $CuSO_4$ und $^3/_8$ n. bis $^3/_{16}$ n. bzw. $^9/_8$ n. bis $^9/_{16}$ n. Glykokoll (EMK. 0.0458 bis 0.0422). Bei 25° und n/80. Lsg. von $CuSO_4$ ist, wenn auf 1 Mol. $CuSO_4$ x Mol. Glykokoll kommen, der Widerstand w und die spezifische Leitfähigkeit $1/10^{-5}$ in reziproken Ohm auf 1 ccm:

x	0	1	3	5	10	20	30	40	50
w	210.12	179.42	172.56	168.44	165.55	166.18	167.25	168.33	171.13
$1/10^{-5}$	174.7	203.7	211.7	217.0	220.7	219.9	218.5	217.1	213.5.

Aus der Inversion von Zuckerlösung folgt gleichfalls, daß die Ggw. von Glykokoll die H·-Konzentration der $CuSO_4$-Lsg. sehr merklich erhöht. Unter verschiedenen Bedingungen werden Kristalle erhalten, die $Cu(4G)SO_4$ im Gemenge mit basischem Glykokoll und Kupferglykokoll sind. J. T. BARKER.

Ueber *Glykokollkupfer* vgl. CURTIUS (*J. prakt. Chem.* [2] **26**, (1882) 163; *Ber.* **23**, (1890) 3041); BRUNI u. FORNARA (*Atti dei Linc.* [5a] **13**, (1904) 26); HOLZWEISSIG (*Dissert.*, *Würzburg*); LEY (*Ann.* **245**, (1888) 122; *Z. Elektrochem.* **10**, (1904) 954).

7. *Mit Pyridin.* — Auf S. 1047 ist in Abschnitt 7. vor a) einzuschalten. — Die Bindekraft des $CuSO_4$ ist für Pyridin geringer als für NH_3. Der Komplex enthält in wss. Lsg. wahrscheinlich nur 3 Mol. Pyridin; die Absorption für die grüne Hg-Linie $\lambda = 546$ ist 42, für die blaue $\lambda = 3.2$ aber 3.2; vgl. dagegen $CuSO_4,4NH_3$ (Nachtrag, S. 1577). S. a. Cuprisalze (S. 1568). HANTZSCH u. ROBERTSON (*Ber.* 41, (1908) 4336).

e, α) $CuSO_4,4C_5H_5N$. — Zu S. 1048, Z. 16 von Verb. e). — Dissoziationsspannungen nach TOMBECK (*Ann. Chim. Phys.* [7] 21, (1900) 469):

t	0	20	58	70	80	90	100°
cm Hg	0.25	0.75	14.25	26.00	38.50	54.75	77.00

10. *Mit Anilin.* — Zu S. 1050, Ende der Z. 2 v. u. — Die Verbb. von Cuprisalzen mit Anilin werden zur Darst. brisanter wettersicherer Sprengstoffe verwendet. VER. KÖLN-ROTTWEILER PULVERFABRIKEN (*D. R.-P.* 205488 (1908)).

Zu S. 1051, Verb. 10, b). — Gleich hinter der Formel einfügen: SCHIFF (*Compt. rend.* 56, (1863) 269) gibt schon an, daß die Cuprisalze mit Anilin Verbb. liefern, die wl. in k. W. sind und durch w. W. leicht zers. werden.

F[1]. *Von Cuprochlorid.* — Auf S. 1054 ist vor Abschnitt 6. einzufügen:

5[1]. *Mit Chinolin.* $CuCl,2C_9H_7N$. — Man löst CuCl in sd. Chinolin und läßt abkühlen. — Gelb. GROSSMANN u. HÜNSELER (*Z. anorg. Chem.* 46, (1905) 386). [Keine Analysen.]

F[2]. *Von Cuprichlorid.* — Auf S. 1061 erhält Abschnitt 2. folgende Form:

2. *Mit Alkylammoniumchloriden.* a) *Mit Methylammoniumchloriden.* α) *Monomethylammoniumcuprichloride.* — $N(CH_3)H_3Cl,CuCl_2$ scheint nicht zu existieren, da bei der Mischung nach diesem Verhältnis $CuCl_2$ neben der Verb. $2N(CH_3)H_3Cl,CuCl_2$ kristallisiert.

$2N(CH_3)H_3Cl,CuCl_2$. — Aus sehr stark eingedampften Lsgg. der Komponenten kristallisieren olivengrüne dünne rhombische Tafeln ohne deutliche Randflächen, nach längerem Stehen einzelne dickere sechsseitige tafelförmige Kristalle, a : b : c = 0.972 : 1 : 0.833. [Kristallographische Einzelheiten (wie für die folgenden Verbb.) a. a. O.] — Gef. 23.75 % Cu, 52.7 Cl (ber. 23.56, 52.69). TOPSÖE (*Danske Vidensk. Selsk. Forh.* 1882, 17; *Z. Kryst.* 8, (1884) 247).

β) *Dimethylammoniumcuprichloride.* β[1]) $N(CH_3)_2H_2Cl,CuCl_2$. — Bei langsamer Verdunstung der konz. Lsgg. gleicher Mol. der Komponenten über H_2SO_4 erhält man braunschwarze, nur in dünner Schicht durchsichtige stark glänzende kurze monokline Prismen. a : b : c = 1.6675 : 1 : 1.3840, β = 82°23.5'. — Bei 100° getrocknet (das dabei abgegebene W. rührt von Mutterlauge her): Gef. 29.25 % Cu, 49.2 Cl (ber. 29.4, 49.31). TOPSÖE (*a. a. O.*, 27 bzw. 252).

β[2]) $2N(CH_3)_2H_2Cl,CuCl_2$. — Wie bei β[1]) aus sehr stark konz. Lsgg. — Gelbbraune zerfließliche große aber schlecht ausgebildete vielleicht rhombische Tafeln; in einzelnen Fällen oktaedrische Kristalle. — Bei 100° getrocknet: Gef. 21.3 % Cu, 47.5 Cl (ber. 21.35, 47.73). TOPSÖE.

β[3]) $3N(CH_3)_2H_2Cl,CuCl_2$. — Durch langsame Verdunstung der Komponenten im Mol.-Verhältnis 3 : 1 (Lsg. vorher stark eingedampft) über H_2SO_4. — Bräunlichgelbe, zu kammförmigen Aggregaten verwachsene zerfließliche Tafeln; unverändert umkristallisierbar. — Bei 100° getrocknet: Gef. 17.1 % Cu, 46.5 Cl (ber. 16.75, 46.83). TOPSÖE.

γ) *Trimethylammoniumcuprichlorid.* $N(CH_3)_3HCl,CuCl_2,2H_2O$. — Durch langsame Verdunstung der ziemlich konz. Lsg. der Komponenten bei gewöhnlicher Temp. — Smaragdgrüne große luftbeständige leicht lösliche monokline Prismen. a : b : c = 1.0617 : 1 : 0.9583, β = 88°10'. Verliert über H_2SO_4 oder bei 100° 2 Mol. H_2O. Beim Erhitzen schwacher Geruch nach Methylamin. Sll. in Wasser. TOPSÖE (*a. a. O.*, 37 bzw. 256).

	Berechnet.	Topsöe. Gefunden. (1)	(2)
Cu	23.87	23.85	
Cl	40.04	39.4	39.9
H_2O	13.53	14.1	13.45

Zur Analyse wurde das zwischen Fließpapier gepreßte Salz verwendet; H_2O nach (1) durch Erhitzen auf 100°, nach (2) durch Trocknen über H_2SO_4. Topsöe.

δ) *Tetramethylammoniumcuprichlorid.* $2N(CH_3)_4Cl,CuCl_2$. — Durch langsame Verdunstung sehr konz. Lsgg. — Braungelbe sehr undeutliche Kristallkörner, nur teilweise meßbare kurze regelmäßige sechsseitige Säulen. Rhombisch. a : b : c = 0.5969 : 1 : 0.7973. An der Luft ziemlich zerfließlich. — Bei 100° getrocknet: Gef. 18.0% Cu, 39.9 Cl (ber. 17.96, 40.17). Topsöe (*a. a. O.*, 47).

b) *Mit Aethylammoniumchloriden.* α) *Monoäthylammoniumcuprichlorid.* $2N(C_2H_5)H_3Cl,CuCl_2$. — Wie a, α), mit dem es isomorph ist. — Olivengrüne sehr dünne glimmerähnliche Blättchen. a : b : c = 0.9980 : 1 : 0.9532. Luftbeständig. Bei 100° kein Gewichtsverlust. — Gef. 21.5% Cu (ber. 21.35). Topsöe (*a. a. O.*, 57 bzw. 262; *Ber. Wien. Akad.* [II] **73**, (1876) 94).

β) *Triäthylammoniumcuprichlorid.* $2N(C_2H_5)_3HCl,CuCl_2$. — Aus der sirupdicken Lsg. der nach der Formel gemischten Komponenten. — Bräunlichgelbe dünne leicht zerfließliche monokline Tafeln. a : b : c = 1.0674 : 1 : 0.9745, β = 81°44'. — Bei 100° getrocknet: Gef. 15.6 (ber. 15.51)% Cu. Topsöe (*a. a. O.*, 65 bzw. 266). — Die Verb. $N(C_2H_5)_3HCl,CuCl_2$ scheint nicht zu existieren. Topsöe.

γ) *Tetraäthylammoniumcuprichloride.* γ¹) $2N(C_2H_5)_4Cl,5CuCl_2$. Hierzu das unter 2, a) auf S. 1061 Gebrachte.

γ²) $2N(C_2H_5)_4Cl,CuCl_2$. — Das auf S. 1061 unter 2, b) Gebrachte ist zu ergänzen durch: Aus sehr stark eingedampfter Lsg. erhält man bräunlichgelbe durchsichtige und glänzende vier- oder achtseitige tetragonale Tafeln. a : c = 1 : 0.8865. An trockner Winterluft unverändert. Sll. in Wasser. — Bei 100° getrocknet: Gef. 13.6% Cu, 30.4 Cl (ber. 13.64, 30.50). Topsöe (*a. a. O.*, 72 bzw. 269).

c) *Mit Methyltriäthylammoniumchlorid.* $2N(CH_3)(C_2H_5)_3Cl,CuCl_2$. — Aus sirupdicken Lsgg. der nach der Formel gemischten Komponenten. — Bräunlichgelbe unvollkommen ausgebildete tetragonale Kristallkörner. (Die Flächen werden erst deutlich bei längerem Verweilen in der Mutterlauge). a : c = 1 : 1.477. Nicht isomorph mit a, δ) und b, γ²). Zerfließlich. — Bei 100° getrocknet: Gef. 14.55% Cu, 32.4 Cl (ber. 14.51, 32.46). Topsöe (*a. a. O.*, 83 bzw. 273).

d) *Mit Trimethyläthylammoniumchlorid.* $2N(CH_3)_3(C_2H_5)Cl,CuCl_2$. — Aus sehr stark eingedampfter Lsg. der nach der Formel gemischten Komponenten.— Bräunlichgelbe undeutliche rhombische (?) Nadeln. a : b : c = 0.856 : 1 : 0.589. Zerfließlich. — Bei 100° getrocknet: Gef. 16.65% Cu, 37.05 Cl (ber. 16.64, 37.22). Topsöe (*a. a. O.*, 101 bzw. 280).

Auf S. 1061 ist hinter 3, d) einzuschieben:

e) *Diäthylendiaminchlorhydrat-Cuprichlorid.* $C_2H_4(NH_2)_2.2HCl,CuCl_2$. — Aus der Lsg. von $C_2H_4(NH_2)_2$ und $CuCl_2$ in HCl. — Bräunlichgelbe große quadratische Tafeln. Wl. in HCl; aus wss. Lsg. durch wss. HCl leicht abzuscheiden. — Gef. 23.57% Cu, 53.61 Cl (ber. 23.42, 53.54). Kurnakoff (*Z. anorg. Chem.* **17**, (1898) 215).

H¹. *Von Cuprobromid.* — Auf S. 1068 ist vor Abschnitt 5. einzufügen:

4¹. *Mit Chinolin.* $CuBr,2C_4H_7N$. — Wie das Chlorid (S. 1592). Grossmann u. Hünseler.

M, 2. *Cupriacetat mit Pyridin.* — Zu S. 1074, Zeile 5 von Abschnitt 2, a). — Die Absorption der wss. Lsg. für die grüne Hg-Linie $\lambda_{546} = 42$ spricht für den Komplex $Cu(OAc)_3Py$, die der Lsg. in reinem und in alkoh. Pyridin $A_{546} = 21.4$ und für die blaue Linie $\lambda_{436} = 2.2$ für den schwächer farbigen Komplex $Cu(OAc)_2Py_2$. Die Existenz von $CuPy_4$ ist ausgeschlossen, da die Mischung einer optisch konstanten Cupriammoniak-Lsg. und einer optisch konstanten Cupripyridin-Lsg. einen kleineren Absorptionswert als den jeder Komponenten ergibt. HANTZSCH u. ROBERTSON (*a. a. O.*, 4336).

P[1], 1. *Cuprocyanid-Phenylhydrazine.* Auf S. 1078 ist hinter Verb. $CuCN,C_6H_5.N_2H_3$ einzufügen:

b) $2CuCN,3C_6H_5,N_2H_3$. — CuCl in wss. NH_3 vereinigt sich mit $C_6H_5.N_2H_3$ in alkoh. Lsg. zu einer unl. Verb. — Glänzende Schuppen, die aus mkr. Kristallen bestehen und sich an der Luft allmählich oxydieren und glänzend kupfrig werden. Gleicht im Aussehen $CuCN,C_6H_5.N_2H_3$. Zers. sich schnell beim Erhitzen zu CuCN, N, C_6H_6, $C_6H_5.NH_2$ und NH_3. DE JERSEY FLEMING STRUTHERS (*Proc. Chem. Soc.* 24, (1908) 179).

Q[1]. *Von Cuprorhodanid.* 1. *Mit Pyridin.* b) $2CuSCN.3C_5H_5N$. — Zu S. 1081, Z. 8 v. u. — Nach LITTERSCHEID dargestellt und aus alkoh. Lsg. von Chinolin umkristallisiert: glänzende gelbrote Prismen. GROSSMANN u. HÜNSELER.

Kupfer und Kalium. IV. *Kalium, Kupfer und Schwefel.* C, d) *Ammoniumkaliumcuprisulfat.* $(NH_4)KSO_4,CuSO_4,6H_2O$. — Zu S. 1090, Abschnitt d). — Ueber die Mischkristalle in Lsgg. vgl. FOCK (*Z. Kryst.* 28, (1897) 391).

VI, B, b) *Kaliumcuprichloride.* β^2) $2KCl,CuCl_2,2H_2O$. — Zu S. 1095, Z. 18 von Abschnitt 2. — D. 2.410. Verliert sein W. eher als $2NH_4Cl,CuCl_2,2H_2O$. WYROUBOFF (*Bull. soc. franç. minér.* **10**, (1887) 127).

Kupfer und Natrium. VII. *Kaliumnatriumcupribitartrate. Fehling'sche Lösung.* — Zu S. 1144, Anfang der Z. 2 v. u. einzuschieben. — Versetzt man 5 ccm FEHLING'scher Lsg. mit einem Tropfen von $^1/_{10}$ n. Milch-, Ameisen-, Citronen-, Essig- oder Schwefelsäure, so wird sie lebhaft reduziert. REPITON (*Ann. chim. anal. appl.* **13**, 269; *C.-B.* **1908**, II, 729).

Kupfermagnesium. — Zu S. 1156, Z. 18 v. o. — Mg verringert die Leitfähigkeit des Cu weniger als Si. FAIRLIE (*Eng. Rev.* **15**, (1906) 390; *Rév. Mét.* **4**, (1907) *Extr.*, 636).

Kupfer und Wolfram. — Auf S. 1202 ist hinter der letzten Zeile einzufügen:

G, h) *Cupriperjodwolframat* (?) — $5Na_2O,12WO_3,J_2O_7$ (ds. Handb. III, 1, S. 821) gibt mit Cuprisalzen nach kurzer Zeit kristallinische Ndd. ROSENHEIM u. LIEBKNECHT (*Ann.* **308**, (1899) 60).

K. *Ammoniumnatriumcupripyrophosphorwolframat* (?) — Zu S. 1203, Z. 12 v. u. — $6(NH_4)_4P_2O_7,3Na_4P_2O_7,22WO_3$ gibt mit $CuSO_4$ einen blaßblauen kristallinischen Nd. GIBBS (*Proc. Am. Acad.* 21, (1885/86) 108).

Kupfer und Molybdän. G. *Cuprisulfomolybdate.* — Zu S. 1206, Ende von Abschnitt G. — Cuprisalze geben in wss. Na_2MoO_3S einen gelbgrünen, in $K_8Mo_4O_7S_9$ einen rotbraunen Nd. KRÜSS (*Ann.* 225, (1894) 1).

J. *Molybdänoxyfluoridcuprifluoride.* — Auf S. 1206 ist im Abschnitt J. vor a) einzufügen: — Cuprisalze werden durch $2KFl,MoOFl_3$ reduziert. MAURO (*Gazz. chim. ital.* **19**, (1889) 179).

Auf S. 1207 ist vor Verb. M. einzuschieben:

L[1]. *Cuprimolybdänylcyanide* (?). — $CuSO_4$ fällt die Lsg. von $K_4MoO_2(CN)_4,10H_2O$ schmutzig grün, V. D. HEIDE u. K. A. HOFMANN (*Z. anorg. Chem.* **12**, (1896) 277), die von $K_3MoO_2(CN)_4$ hellbraun. PÉCHARD (*Compt. rend.* **118**, 804; *J. B.* **1894**, 1222).

L[2]) *Kupfer, Molybdän, Schwefel und Cyan.* — $2KCN,MoS_2(CN)_2$ fällt Cuprisalze braun, PÉCHARD; $5KCN,Mo_3S_4(CN)_3,7H_2O$ grünlichgelb. V. D. HEIDE u. K. A. HOFMANN.

Kupfermangan. — Zu S. 1214, Ende von Abschnitt γ). — Kupfermangan (z. B. mit 85 % Cu, 12 Mn und 3 Fe), besitzt 3 % bis 4.5 % der Leitfähigkeit des Kupfers. FAIRLIE.

Zu S. 1214, Ende von Abschnitt ε). — Verwendung für elektrische Widerstände an Stelle von Neusilber. FAIRLIE.

Kupferblei. — Zu S. 1319, Z. 7 v. u. — Durch Eintragen von Cu in geschmolzenes Pb konnte dem Pb nur ein Gehalt von 1.66 % Cu gegeben werden. MARDUS (*Elektrolyt. Raffin. von Blei aus borfluorwasserstoffsaurer Lsg.*, *Dissert.*, *Berlin* **1908**, 45).

Zu S. 1321, Schluß von Abschnitt c). — Kupferblei mit 1.66 % Cu kann in einer Bleifluoborat-Lsg. mit 7.5 % Pb, 8.5 freier $HBFl_4$ und 0.012 % Gelatine mit $D_{A,\,qcm} = 0.005$ bis 0.02 Amp. bei 0.1 bis 0.45 Volt vorzüglich raffiniert werden. Im Kathodenblei ist durch HBr kein Cu nachzuweisen; es geht in den Anodenschlamm. Dieser enthält auch immer Pb, um so mehr je niedriger die Stromdichte ist, z. B. 3 % bei 0.02 Amp. gegenüber 29.63 % bei 0.005 Amp. MARDUS.

Franz Peters.

